

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Đức Huy

LIÊN KẾT SPIN-PHONON CỦA VẬT LIỆU $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
NGÀNH VẬT LÝ CHẤT RẮN**

Hà Nội - 2023

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Đức Huy

LIÊN KẾT SPIN-PHONON CỦA VẬT LIỆU $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Chuyên ngành : Vật lý chất rắn
Mã số: 844 01 04

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
VẬT LÝ CHẤT RẮN**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC
TS. Nguyễn Thị Minh Hiền

TP. Hà Nội - Năm 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của Tiến sĩ Nguyễn Thị Minh Hiền dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực. Nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Tác giả luận văn

Lê Đức Huy

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng biết ơn trân trọng đến Tiến sỹ Nguyễn Thị Minh Hiền, đã dành thời gian và nhiệt tình hướng dẫn, hỗ trợ em trong quá trình thực hiện và hoàn thành luận văn bảo vệ. Em cảm thấy rất may mắn và biết ơn vì đã có cơ hội được học tập tại học viện Khoa học và Công nghệ. Trong quãng thời gian này, em đã được tạo điều kiện và hỗ trợ từ ban lãnh đạo Viện Vật lý và Trung tâm Vật lý Kỹ thuật, điều đó thực sự làm em cảm kích và biết ơn.

Em cũng xin chân thành cảm ơn đến thầy cô và các ủy viên trong ban hội đồng đã dành thời gian để đánh giá, đưa ra nhận xét, góp ý cho luận văn của em, giúp em hoàn thiện nội dung và hình thức của bài thiện luận văn. Đó là nguồn động lực quan trọng giúp em vượt qua những thử thách trong quá trình nghiên cứu và hoàn thiện luận án.

Em cũng muốn bày tỏ lòng cảm kích đến ban lãnh đạo, phòng Đào tạo và các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện thuận lợi, hỗ trợ em trong quá trình học tập và thực hiện khóa luận tốt nghiệp của mình. Sự quan tâm, hỗ trợ của các đơn vị đã giúp em có môi trường học tập và nghiên cứu tốt nhất để phát triển năng lực và hoàn thành đề tài nghiên cứu của mình.

Đồng thời, em xin cảm ơn đến quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (đề tài mã số 103.02-2018-39) đã tài trợ giúp em có cơ hội thực hiện luận án này.

Tác giả luận văn

Lê Đức Huy

MỤC LỤC

| | |
|---|-----|
| LỜI CAM ĐOAN | i |
| LỜI CẢM ƠN | ii |
| MỤC LỤC | iii |
| DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT | v |
| DANH MỤC CÁC BẢNG | vi |
| DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ | vii |
| MỞ ĐẦU | 1 |
| Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU | 5 |
| 1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU $A_2B_2O_7$ | 5 |
| 1.1.1. Vật liệu đa pha điện từ (multiferroic) | 5 |
| 1.1.2. Cấu trúc tinh thể của vật liệu pyrochlore $A_2B_2O_7$ | 6 |
| 1.1.3. Vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ | 12 |
| 1.2. TÁN XẠ KHÔNG ĐÀN HỒI | 14 |
| 1.2.1. Sơ lược về tán xạ Raman | 14 |
| 1.2.2. Liên kết Spin-phonon | 17 |
| 1.2.3. Liên kết Electron-phonon | 19 |
| Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU | 20 |
| 2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU | 20 |
| 2.1.1. Chuyển pha từ tính $Cd_2Os_2O_7$ | 20 |
| 2.1.2. Liên kết Spin-phonon của $Cd_2Os_2O_7$ | 20 |
| 2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU | 21 |
| 2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu | 21 |
| 2.2.2. Quang phổ Raman | 22 |
| 2.2.3. Phép đo từ độ | 23 |
| 2.2.4. Phép đo phụ thuộc nhiệt độ dùng cho phổ Raman | 24 |
| Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 25 |
| 3.1. SỰ CHUYỂN PHA TỪ CỦA VẬT LIỆU $Cd_2Os_2O_7$ | 25 |
| 3.2. TÍNH TOÁN MODE PHONON TÍCH CỰC RAMAN CỦA $Cd_2Os_2O_7$ | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.1. Nhóm không gian và vị trí đối xứng..... | 26 |
| 3.2.2. Sự dịch chuyển của các nguyên tử tương đương..... | 27 |
| 3.2.3. Sự tương quan giữa nhóm vị trí và nhóm chính | 28 |
| 3.2.4. Tính tích cực Raman và tích cực hồng ngoại của các mode dao động..... | 34 |
| 3.3. TÁN XẠ PHONON CỦA VẬT LIỆU $Cd_2Os_2O_7$ | 35 |
| 3.3.1. Các mode tích cực Raman bậc một của $Cd_2Os_2O_7$ | 36 |
| 3.3.2. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các mode dao động | 38 |
| KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ | 50 |
| DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ | 52 |
| DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO | 53 |

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

| | | |
|----|-----------------|---|
| 1 | AIAO | Trật tự từ cùng vào, cùng ra (all-in-all-out) |
| 2 | AFM | Phản sắt từ (Anti-ferromagnetic) |
| 3 | BWG | Hàm Breit Wigner Fano (Breit-Wigner Fano) |
| 4 | D | Hệ số tương tác bất đối xứng Dzalyoshinskii-Moriya (Dzalyoshinskii-Moriya Coefficient) |
| 5 | E | Cường độ điện trường |
| 6 | EPC | Liên kết Electron-Phonon (Electron – Phonon Coupling) |
| 7 | FWHM | Độ bán rộng (Full Width at Half Maximum) |
| 8 | I_0 | Cường độ phổ trong hàm BWG |
| 9 | J | Hệ số trao đổi Heisenberg (Heisenberg Coefficient) |
| 10 | K | Hệ số ion đơn dị hướng |
| 11 | M | Mô-men lưỡng cực điện |
| 12 | MIT | Chuyển pha từ trạng thái kim loại sang trạng thái điện môi (Metal-Insulation Transition) |
| 13 | $S_i; S_j$ | Spin của 2 nguyên tử liền kề nhau |
| 14 | SPC | Liên kết Spin-Phonon (Spin-Phonon Coupling) |
| 15 | SIA | ion đơn dị hướng (Single-ion anisotropy) |
| 16 | T_C | Nhiệt độ Curie (Curie Temperature) |
| 17 | T_{MIT} | Nhiệt độ chuyển pha kim loại – điện môi (Metal Insulator Transition Temperature) |
| 18 | T_N | Néel Temperature (Néel Temperature) |
| 19 | $T_{x,y,z}$ | Kiểu chuyển động tịnh tiến theo các hướng song song với trục x, y, z |
| 20 | a_γ | Biểu diễn bậc tự do đóng góp bởi các kiểu vị trí ζ vào nhóm chính |
| 21 | a_ζ | Số dao động mạng của bộ các nguyên tử tương đương trong kiểu ζ |
| 22 | α | Tenxơ phân cực |
| 23 | f^γ | Hệ số dao động bậc tự do (Degrees of rotational freedom present in each species γ) |
| 24 | C_ζ | Số suy biến của kiểu ζ của nhóm chính (The degeneracy of the species ζ of the factor group) |
| 25 | t^γ | Số dịch chuyển trong kiểu γ (The number of translation in a site species γ) |
| 26 | ω | Tần số dao động (Frequency) |
| 27 | ω_0 | Tần số dao động điều hòa của phonon (Harmonic Frequency) |
| 28 | Γ | Độ bán rộng (linewidth) |
| 29 | $ q $ | Tham số bất đối xứng Fano của chế độ BWG |
| 30 | Γ^{crys} | Biểu diễn bất khả quy chứa các dao động của tinh thể |
| 31 | Γ^{acou} | Biểu diễn bất khả quy các dao động âm học |

DANH MỤC CÁC BẢNG

| | |
|--|----|
| Bảng 3.1: Bảng Wyckoff | 27 |
| Bảng 3.2 : Bảng đặc trưng cho D_{3d} , T_d , C_{2v} | 27 |
| Bảng 3.3: Bảng các giá trị của C_ζ | 29 |
| Bảng 3.4: Các bậc tự do dao động của mỗi kiểu..... | 30 |
| Bảng 3.5: Bảng tương quan nhóm O_h với các nhóm con D_{3d} , T_d , C_{2v} | 31 |
| Bảng 3.6: Sự tương quan cho dao động của Cd, Os, O và O' giữa nhóm con D_{3d} (a); T_d (b); C_{2v} (c) với nhóm chính O_h | 32 |
| Bảng 3.7: Tổng kết các mode tích cực hồng ngoại và Raman của $Cd_2Os_2O_7$ | 35 |
| Bảng 3.8: Kết quả phân tích nhóm của vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ | 35 |
| Bảng 3.9: Tần số các phonon từ tính toán lý thuyết và từ phép đo thực nghiệm của phổ Raman của chúng tôi ở 15K | 38 |

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

| | |
|--|----|
| Hình 1.1: Tương quan giữa các tính chất của vật liệu multiferroic | 6 |
| Hình 1.2: Phân biệt giữa các vị trí O(1) (quả cầu xám) và O(2) (cầu trắng) trong liên kết với A..... | 6 |
| Hình 1.3: Cấu trúc tinh thể bát diện đều, với nguyên tử B nằm trung tâm được vây xung quanh với 6 nguyên tử Ôxy..... | 7 |
| Hình 1.4: Mạng lưới các khối tứ diện chia sẻ góc theo ion A và B theo hướng | 8 |
| Hình 1.5: Hai dạng cấu hình chính của $A^{3+}_2B^{4+}_2O^{2-}_7$ và $A^{2+}_2B^{5+}_2O^{2-}_7$ và các nguyên tố thích hợp trong bảng tuần hoàn..... | 10 |
| Hình 1.6: Cấu trúc mạng phân tử Pyrochlore với biểu diễn phân tử Os, Cd và Oxi..... | 11 |
| Hình 1.7: (a) Bốn spin trên một mạng hình vuông có thể tạo thành cấu trúc phản sắt từ. (b) Ba spin trên một tam giác gặp khó khăn khi spin thứ ba không thể quyết định lên hay xuống? | 13 |
| Hình 1.8: Sự sắp xếp spin trong mỗi tứ diện ở các pyrochlore. (a) All-in/All out; (b) Three-in/ One-out and (c) Two-in/ two-out..... | 13 |
| Hình 1.9: Sơ đồ minh họa quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman..... | 15 |
| Hình 2.1: Nguyên lí thực nghiệm của phép đo Raman..... | 22 |
| Hình 2.2: Máy đo Raman LabRAM HR Evolution của hãng HORIBA | 23 |
| Hình 2.3: Máy đo SQUID (MPMS quantum Design) | 23 |
| Hình 2.4: Hệ Linkam THMS600 cho phép thay đổi nhiệt độ từ 80 K tới 900 K | 24 |
| Hình 3.1: Sự phụ thuộc nhiệt độ (từ 80 K đến 270 K) của độ cảm từ ($\chi = M/H$) của vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ | 25 |
| Hình 3.2: Phổ tán xạ Raman của vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ đo ở 13K với laser 532 nm..... | 36 |
| Hình 3.3: Độ dịch chuyển của các ion khỏi vị trí cân bằng của 6 mode tích cực Raman..... | 37 |
| Hình 3.4: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ (100 K tới 270 K) của phổ Raman của $Cd_2Os_2O_7$ | 39 |
| Hình 3.5: Phần trăm thay đổi năng lượng của 6 phonon theo nhiệt độ | 40 |

| | |
|---|----|
| Hình 3.6: Sự phụ thuộc nhiệt độ của tần số các phonon tích cực Raman trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ | 40 |
| Hình 3.7: Sự phụ thuộc nhiệt độ của FWHM của các phonon tích cực Raman trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ | 41 |
| Hình 3.8: Hình minh họa độ dịch chuyển của các ion khỏi vị trí cân bằng của mode Ph_6 . Nguyên tử Cd được biểu diễn màu xanh lá, Os màu xanh dương, ion $\text{O}(1)^{2-}$ có màu đỏ và ion $\text{O}(2)^{2-}$ màu vàng..... | 43 |
| Hình 3.9: Biểu đồ thể hiện sự thay đổi phụ thuộc nhiệt độ (a) biến đổi tần số phụ thuộc nhiệt độ, (b) biến đổi độ bán rộng phụ thuộc nhiệt độ. Các thông số thí nghiệm được thể hiện trong biểu đồ và đường fit biểu thị bằng đường nét chấm. | 44 |
| Hình 3.10: Phổ Raman của phonon Ph_6 thể hiện bất đối xứng Fano..... | 47 |
| Hình 3.11: Biểu đồ phụ thuộc nhiệt độ của tham số bất đối xứng Fano..... | 47 |
| Hình 3.12: Biểu đồ thể hiện chuyển pha Lifshitz | 48 |

MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài (*tính cấp thiết, tình hình nghiên cứu và những vấn đề đặt ra trong đề tài*)

Ngày nay khoa học và công nghệ hiện đại phát triển đòi hỏi các thiết bị điện tử có kích thước ngày càng nhỏ gọn hơn, tốc độ truy cập nhanh hơn, khả năng lưu trữ lớn hơn... nên các vật liệu đa pha điện tử dành được sự quan tâm đặc biệt do hứa hẹn sẽ đáp ứng được những yêu cầu cao của khoa học hiện đại và mở ra khả năng chế tạo những linh kiện đa chức năng. Do đó, chúng tôi hy vọng rằng với việc nghiên cứu một cách có hệ thống quang phổ của vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ sẽ cho ra các kết quả thú vị và góp phần vào cái nhìn tổng thể về tính chất điện/ từ của vật liệu đa pha điện tử, góp phần trong các ứng dụng vào thực tế sau này.

Theo hiểu biết của chúng tôi, hiện tại chỉ có một vài nhóm tại Việt nam nghiên cứu về loại vật liệu có cấu trúc Pyrochlore $A_2B_2O_7$. Hầu hết các nhóm đều nghiên cứu về tính chất quang xúc tác của các loại vật liệu này, ví dụ như nhóm của giáo sư Lục Huy Hoàng (Đại học Sư phạm Hà Nội) với nghiên cứu về khả năng quang xúc tác của $Bi_2Ti_2O_7$ và $Bi_2Sn_2O_7$ [1]. $A_2B_2O_7$ thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học do đồng thời tồn tại cả hai trạng thái sắt điện và sắt từ trong cùng một pha của vật liệu [2-3]. Khả năng tích hợp các tính chất điện và từ dẫn tới ứng dụng đa dạng của loại vật liệu này như có thể được sử dụng để chế tạo thiết bị cộng hưởng sắt từ điều khiển bởi điện trường, linh kiện nhớ nhiều trạng thái, máy phát, máy truyền dữ liệu...v...v..., đặc biệt là các ứng dụng trong việc chế tạo những linh kiện đa chức năng. Trên thế giới, khi nghiên cứu về liên kết spin-phonon (SPC) của vật liệu thì số lượng lớn các nghiên cứu đã tập trung vào các vật liệu chuyển tiếp kim loại-điện môi (MIT) $3d$ và $4d$ khi mà SPC có thể được giải thích theo các tương tác đẳng hướng. $RMnO_3$ (trong đó R là nguyên tố đất hiếm) là một trong những vật liệu $3d$ được nghiên cứu rộng rãi, cho thấy hiện tượng SPC mạnh liên quan tới trạng thái đa pha sắt từ [4-5]. Sự sụp đổ hình học (geometrically frustrated) cũng được cho là do có SPC [6]. Ví dụ như trong vật liệu $3d$ ACr_2O_4 , liên kết dẫn tới hiệu ứng Jahn- Teller làm giảm sự sụp đổ từ tính (magnetic frustration). Tương tự như vậy, SPC mạnh cũng được quan sát thấy trong vật liệu $4d$ $Y_2Ru_2O_7$ và $Y_2Mo_2O_7$ với trạng thái thủy tinh spin [7]. Tất

cả các hiện tượng SPC nêu trên đều được giải thích bởi các dao động của các tương tác trao đổi đẳng hướng.

Trong số các nguyên tố cấu thành vật liệu MIT, iridates and osimi là những nguyên tố đặc nhất và có khả năng chống ăn mòn vô cùng cao, thậm chí ở nhiệt độ 2000°C nên rất phù hợp cho các linh kiện điện tử, và phù hợp để nghiên cứu các liên kết liên quan đến spin và electron.. Đầu tiên là do chúng có một trạng thái cơ bản hấp dẫn, gọi là trạng thái $j_{\text{eff}} = 1/2$ do tương tác spin- quỹ đạo mạnh. Thứ hai, chúng có trạng thái phản sắt từ hấp dẫn, cụ thể là trật tự từ All in- all out (cả 4 spin đều quay vào hoặc cùng quay ra phía ngoài của tứ diện tạo bởi các ion từ tính). Các spin không tuyến tính này dẫn tới giá trị $\langle \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \rangle$ lớn. Do đó, nghiên cứu về các SPC của các lớp vật liệu chuyển tiếp phân lớp $5d$ vẫn còn để lại rất nhiều vấn đề chưa rõ ràng cần nghiên cứu.

Mục tiêu chính của nhóm nghiên cứu thực hiện trong luận văn này là dùng phổ Raman nghiên cứu liên kết spin-phonon của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. Liên quan đến tính chất từ của vật liệu, một lĩnh vực còn mới và đang nhận được rất nhiều mối quan tâm nghiên cứu trên thế giới hiện nay chính là Spintronic [8-11]. Sóng spin, được coi là chất mang thông tin lý tưởng đầy hứa hẹn, do những ưu điểm sau của chúng:

(i) Sự lan truyền của sóng spin không vận chuyển điện tích, và do đó có thể tránh được tổn thất năng lượng nhiệt Joule gây ra cho các thiết bị điện tử

(ii) Do không có dòng điện tích nên sóng spin ít bị tiêu tán do tán xạ với các tạp chất ở cấp độ nguyên tử.

(iii) Sóng spin có thể dễ dàng được điều khiển bởi từ trường, và đặc biệt trong vật liệu đa pha sắt từ có các pha từ tính và sắt điện cùng tồn tại, chúng có thể được điều khiển bằng điện trường ngoài.

(iv) Sóng spin có bước sóng ngắn hơn so với sóng điện từ dẫn tới các ứng dụng để thu nhỏ linh kiện, vốn là một mục tiêu của công nghệ hiện đại.

Do đó, mục tiêu chính của nhóm là nghiên cứu về các tương tác spin với dao động mạng tinh thể.

Như chúng ta đã biết, để nghiên cứu về tính chất từ của vật liệu chúng ta có rất nhiều phương pháp, như phương pháp đo từ độ (magnetization); tán xạ neutron không đàn hồi (inelastic neutron scattering); nhiễu xạ neutron (neutron diffraction) hay cộng hưởng tán xạ X-ray không đàn hồi (resonance

inelastic X-Ray scattering) ...[12-13] Mỗi phương pháp đều có ưu, nhược điểm riêng và đòi hỏi một yêu cầu về mẫu (sample) nhất định; ví dụ như đo tán xạ neutron không đàn hồi thì cần mẫu dày, hay đo nhiễu xạ neutron thì cần mẫu có kích thước lớn... Trong đa số trường hợp, nghiên cứu bằng các phương pháp đã được liệt kê bên trên sẽ cho ra kết quả tốt. Thế nhưng trong một số trường hợp khi bị hạn chế về kích thước mẫu, hay hạn chế do tính chất của vật liệu (ví dụ như Cd hay Ir bị hấp thụ neutron rất mạnh) khiến cho việc nghiên cứu tính chất từ của vật liệu chứa các nguyên tố này gặp khó khăn thì lúc đó, chúng ta có thể nghĩ tới các phương pháp khác thay thế. Và ở đây, nhóm tác giả muốn đưa đến phương pháp dùng phổ tán xạ Raman để nghiên cứu một phần tính chất từ của vật liệu.

Phổ tán xạ Raman, trước giờ được sử dụng nhiều nhất trong hóa học hay phân tích thành phần của vật liệu, cũng như các dao động của phonon. Ngoài ưu điểm về cách tiến hành thí nghiệm đơn giản, có thể phù hợp với các loại vật liệu ở trạng thái hay kích thước khác nhau thì phổ Raman rất nhạy với các sự thay đổi từ điều kiện bên ngoài như khi thay đổi nhiệt độ, áp suất hay nồng độ pha tạp. Vì vậy phổ tán xạ phonon cũng như tán xạ magnon của vật liệu, nếu quan sát được, sẽ là phương pháp rất hiệu quả để xác định các dao động của tinh thể, cũng như các tính chất điện/ từ cơ bản như xác định nhiệt độ chuyển pha từ, các liên kết dao động- spin... Vì các lý do trên đây, nhóm nghiên cứu chúng tôi sử dụng phương pháp chính trong đề tài này là phương pháp thực nghiệm trên phổ Raman cùng với các phép phân tích, tính toán dựa trên kết quả thực nghiệm đó.

Mục đích nghiên cứu

Mục tiêu của luận án này là để nghiên cứu một phần về tính chất từ của vật liệu pyrochlore $A_2B_2O_7$ (cụ thể ở đây là $Cd_2Os_2O_7$) như là chuyển pha từ, liên kết spin- phonon, liên kết electron-phonon... thông qua phổ tán xạ Raman ở nhiệt độ thấp.

Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài;

Pyrochlore $A_2B_2O_7$ đặc trưng bởi tương quan điện tử (correlated electron) mạnh, gần đây thu hút rất nhiều nhà nghiên cứu do tính hấp dẫn của nó khi có song song cả tính chất điện và từ. Ngoài ra vật liệu 5d $Cd_2Os_2O_7$ còn được biết đến như vật liệu tương quan điện tử mạnh, có sự chuyển pha từ kim loại sang điện môi. Do đó, chúng tôi hy vọng rằng với việc nghiên cứu về sự

chuyển pha từ cũng như tương tác giữa phonon với các bậc tự do khác như spin, electron... của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ sẽ góp thêm một cái nhìn tổng thể về tính chất điện/ từ của các loại vật liệu này.

Nội dung nghiên cứu;

- Đo phổ tán xạ Raman của mẫu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ trong điều kiện nhiệt độ phòng và nhiệt độ thấp.
- Tính toán các mode tích cực Raman của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$
- Phân tích sự phụ thuộc của phổ tán xạ Raman vào nhiệt độ, từ đó xác định các thông tin về nhiệt độ chuyển pha cũng như nghiên cứu các liên kết với phonon.

Những đóng góp của luận văn

Phép đo theo nhiệt độ của phổ Raman của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ cho thấy sự bất thường ở tần số và độ bán rộng của phonon ở nhiệt độ chuyển pha T_{MIT} ($T_{\text{MIT}} \sim 205\text{K}$) và nhiệt độ chuyển pha từ ($T_{\text{N}} \sim 227\text{K}$), cho thấy dấu hiệu của liên kết electron-phonon và liên kết spin-phonon ở gần các chuyển pha này. Luận án là một công trình nghiên cứu cơ bản có định hướng ứng dụng. Đối tượng nghiên cứu của luận án là loại vật liệu đa chức năng tiên tiến hứa hẹn nhiều ứng dụng trong các thiết bị điện tử tương lai. Các kết quả của luận án góp phần vào cái nhìn tổng thể về tính chất điện/ từ của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ nói riêng, cũng như các vật liệu đa pha điện từ $A_2B_2O_7$ nói chung. Kết quả của luận án đã được chấp nhận đăng trong một bài báo Quốc gia có uy tín và góp phần trong bản thảo của một bài báo Quốc tế uy tín khác.

Từ khóa: chuyển pha kim loại, electron-phonon coupling, spin-phonon coupling, tán xạ Raman

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU $A_2B_2O_7$

1.1.1. Vật liệu đa pha điện từ (multiferroic)

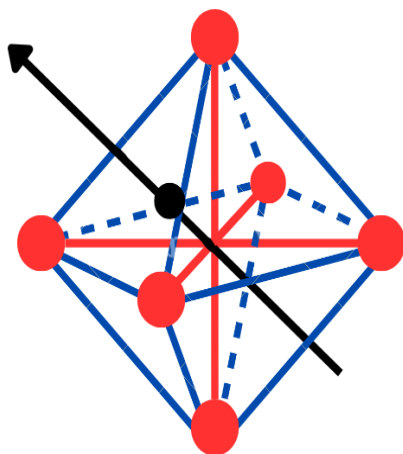
Khái niệm multiferroic lần đầu tiên được sử dụng trên tạp chí ferroelectrics năm 1994 bởi Hans Schmid [14]. Trong công bố của mình, Hans Schmid đã sử dụng định nghĩa multiferroic như một vật liệu đơn pha tồn tại đồng thời hai (hoặc nhiều hơn) tính chất ferroic [14]. Ngày nay, khái niệm multiferroic được mở rộng ra các loại vật liệu mà mang trong nó bất kỳ một kiểu trật tự từ, hay điện, hay cơ đàn hồi. Lĩnh vực này được ra đời với từ khóa chung là các hệ từ - điện [14].

Hiện nay, vật liệu multiferroic đang thu hút được rất nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu trong khoa học vật liệu và vật lý chất rắn do khả năng tạo ra nhiều vật liệu tổ hợp mang nhiều tính chất lí thú cả về mặt khoa học cũng như ứng dụng trong công nghệ mới [15-17]. Vật liệu multiferroic dạng khối đã được sử dụng trong các thiết bị cảm biến, thiết bị lò vi sóng, các bộ lọc sóng, thiết bị chuyển pha dòng điện xoay chiều. Vật liệu multiferric dạng màng mỏng được khai thác mạnh để phát triển các thiết bị điện tử, bao gồm các lĩnh vực điện tử học spin, các cảm biến sử dụng hiệu ứng đường ngầm và các thiết bị thay đổi trạng thái spin bằng điện trường [18].

Vật liệu multiferroic với việc tồn tại nhiều tính chất ferroic trong cùng một pha cấu trúc biểu hiện nhiều hiệu ứng điện- từ phức tạp, hứa hẹn khả năng tạo ra các loại vật liệu mới. Do vừa có độ từ hóa tự phát có thể tái định hướng bởi từ trường ngoài, lại vừa có độ phân cực điện tự phát có thể tái định hướng bởi điện trường ngoài nên ngoài các hiệu ứng độc lập như vật liệu sắt điện, sắt từ thông thường, trong vật liệu multiferroic các hiệu ứng điện- từ còn có sự tương tác lẫn nhau. Nghĩa là chúng có thể dùng điện trường ngoài để điều khiển tính chất từ và ngược lại.

Hơn nữa, vật liệu multiferroic có độ biến dạng tự phát có thể tái định hướng bởi trường cơ học hoặc trường điện từ. Tức là, khi chịu tác dụng của từ trường ngoài, pha sắt từ sẽ bị biến dạng tạo nên pha từ giao. Sự biến dạng này sẽ tạo ra ứng suất truyền sang pha sắt điện làm thay đổi độ phân cực điện trong vật liệu do hiệu ứng áp điện xảy ra trong vật liệu. Khi đó trong vật liệu sẽ xuất hiện các điện tích âm ứng (xuất hiện điện trường) gây ra bởi từ trường ngoài.

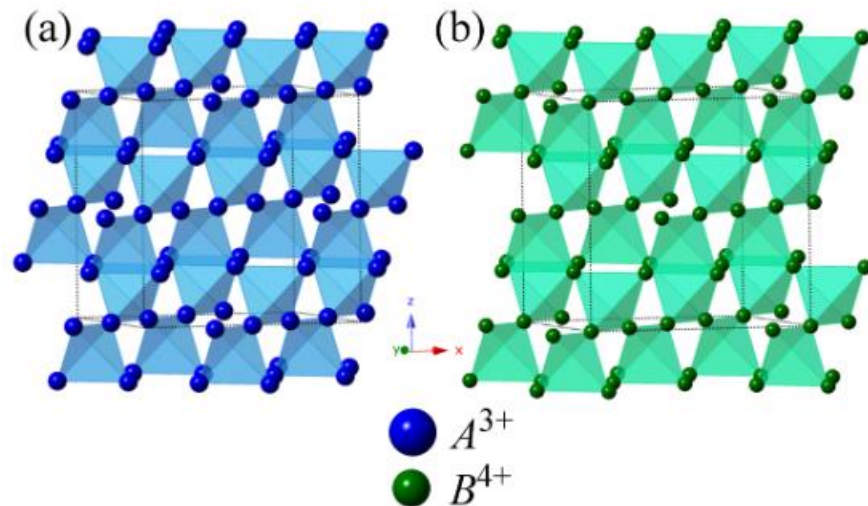
Ion kim loại A và B lượt lượt chiếm hữu các vị trí $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) và $16c$ ($0, 0, 0$). Ion $O(1)$ và $O(2)$ lần lượt chiếm hữu các vị trí $48f$ ($x, 1/8, 1/8$) và $8b$ ($3/8, 3/8, 3/8$). Khi $x = 0.3125$ thì BO_4 sẽ tạo thành cấu trúc bát diện hoàn hảo, và nếu $x = 0,375$ thì các nguyên tử A sẽ ở vị trí lập phương. Hình 1.3 mô tả khái quát cấu trúc tinh thể của Pyrochlore $A_2B_2O_7$ là một mạng lưới của các tứ diện BO_4 gắn với nhau thông qua các nguyên tử O tạo thành hình bát diện.



Hình 1.3: Cấu trúc tinh thể bát diện đều, với nguyên tử B (quả cầu đen) nằm trung tâm được vây xung quanh với 6 nguyên tử Ôxy (quả cầu đỏ)

Thế nhưng trên thực tế, trong hầu hết các trường hợp thì x nằm trong khoảng từ 0,320 đến 0,345 và hai cấu trúc trên sẽ bị méo mạng thành cấu trúc pyrochlore. Trong cấu trúc pyrochlore, sự méo mạng xảy ra tại vị trí của B là nhỏ. Vì cấu hình $\bar{3}m$ (D_{3d}) yêu cầu sáu liên kết $B-O$ phải có độ lớn cân bằng nhau. Do vậy góc $O-B-O$ sẽ chỉ méo từ 90° thành từ 81° đến 100° . Trong khi đó sự méo mạng xảy ra ở vị trí A lại khá lớn. Từ Hình 1.2 mô tả các liên kết của Ôxy với A khi A liên kết với 6 nguyên tử $O(1)$ trong cùng một mặt phẳng và liên kết với 2 nguyên tử $O(2)$ trên mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng chứa $A-O(1)$. Khoảng cách của các liên kết giữa $A-O(1)$ và $A-O(2)$ rất khác nhau. Trong khi khoảng cách $A-O(1)$ thông thường cỡ 2.4 đến 2.5 Å thì khoảng cách $A-O(2)$ lại ngắn hơn rất nhiều, chỉ khoảng ~ 2.2 Å. Do đó vị trí A có tính đối xứng trục rất rõ rệt. Trục duy nhất của nó là dọc theo hướng (111). Điều này có ý rất lớn khi nghiên cứu các tính chất của pyrochlore, vì phần lớn các tính chất vật lý được tìm thấy trong dòng vật liệu này liên quan đến A .

Từ hình 1.4, cả A và B đều tạo những mạng tứ diện đều chia sẻ góc riêng độc lập và nằm lệch nhau một nửa hằng số mạng theo hướng (111). Như đã nói tới ở trên, những nguyên tử Ôxy nằm ở tâm của mỗi hình tứ diện, tạo ra môi trường tinh thể không đồng nhất khiến cho trục chính hướng từ tâm tứ diện hướng ra các góc, hoặc phát theo hướng (111). Việc chỉ ra này là cực kỳ quan trọng vì trong một trường tinh thể lập phương không thể tồn tại trục Ising toàn cục, vì như vậy sẽ làm phá đi tính đối xứng của mạng lập phương.



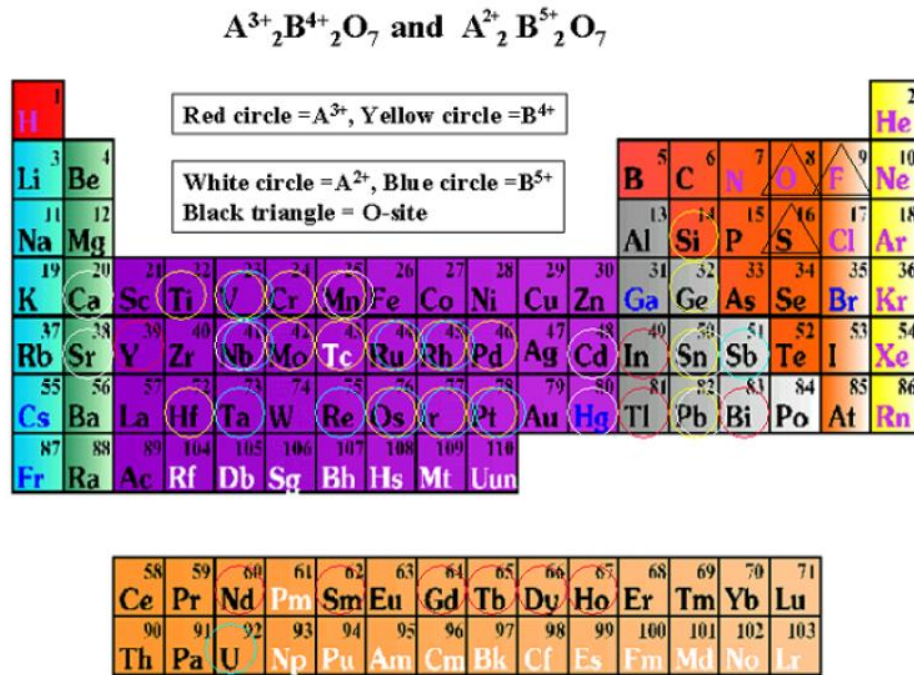
Hình 1.4: Mạng lưới các khối tứ diện chia sẻ góc theo ion A và B theo hướng [21]

Nhóm vật liệu Pyrochlore $A_2B_2O_7$ với các ion kim loại chuyển tiếp phân lớp $4d$ và $5d$ thường có cấu trúc tinh thể phức tạp và tính chất vật lý đa dạng (Ví dụ như vật liệu $Y_2Ti_2O_7$ là một loại vật liệu $4d$ pyrochlore có khả năng dẫn điện-cao và được sử dụng trong các thiết bị điện tử. Bên cạnh đó, các vật liệu Pyrochlore $A_2B_2O_7$ với các ion kim loại $3d$ cũng là một loại vật liệu có vị trí quan trọng trong nghiên cứu vật liệu, tuy nhiên tính chất của vật liệu Pyrochlore với ion kim loại thuộc phân lớp $3d$ cũng có sự khác biệt đối với các ion kim loại $4d, 5d$. So với vật liệu $4d, 5d$, các vật liệu ion kim loại nhóm $3d$ thường có tính chất từ yếu hơn. Điều này có thể giải thích dựa trên cấu trúc tinh thể của 2 nhóm ion kim loại.

Các vật liệu Pyrochlore với các ion kim loại $4d, 5d$ có nhiều ưu điểm so với ion kim loại $3d$ đều chủ yếu dựa vào sự khác biệt trong cấu trúc tinh thể. Vật liệu với ion kim loại phân lớp $4d, 5d$ có tính chất từ tốt hơn đồng nghĩa trong khoa học ứng dụng sẽ có khả năng lưu trữ và xử lý thông tin tốt hơn giúp tăng hiệu suất, tăng tốc độ xử lý trong các thiết bị điện tử. Ion kim loại

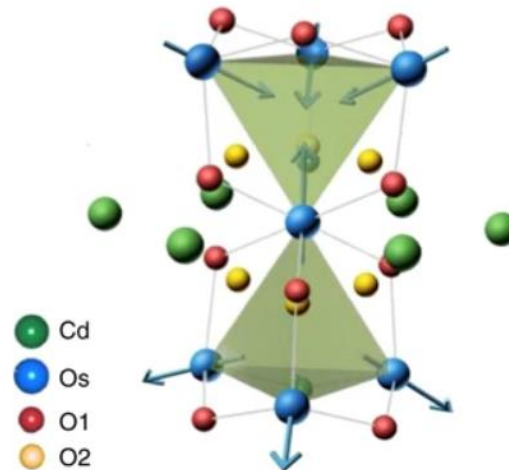
$4d$, $5d$ có khả năng tương tác với nguyên tử Oxi tốt hơn để cải thiện độ ổn định nhiệt của cấu trúc. Các mức năng lượng điện tử trong vật liệu $4d$, $5d$ có độ rộng vùng cấm lớn hơn giúp tăng độ bền của cấu trúc, tăng khả năng chống chịu các tác động từ bên ngoài như sự gia tăng nhiệt độ, gia tăng áp suất. Vì trạng thái mở rộng quỹ đạo chuyển động của kim loại chuyển tiếp $5d$ trong tương tác với electron trung gian và các tương tác spin-orbit, nên vật liệu này có thể tồn tại nhiều trạng thái vật chất mới. Đáng chú ý, vật liệu Pyrochlore kim loại chuyển tiếp $4d$, $5d$ tồn tại xu hướng tự nhiên là hình thành trạng thái từ ổn định bất chấp sự sụp đổ của mạng phân tử, làm sự liên kết chặt chẽ giữa trật tự sắp xếp từ tính all-in-all-out (AIAO) với cấu trúc điện tử trở nên được chú ý đặc biệt.

Đặc trưng của vật liệu Pyrochlore được tạo nên bởi cấu trúc tinh thể phức tạp, tính chất vật lý, hóa học đa dạng. Công thức hóa học của vật liệu này phân loại chính ở hai phân lớp $4d/5d$ pyrochlores tương ứng là $A^{3+}_2B^{4+}_2O^{2-}_7$ hay $A^{2+}_2B^{5+}_2O^{2-}_7$ trong đó B thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp. [22] So với số lượng lớn các hợp chất $(3+; 4+)$ đã biết thì các hợp chất $(2+; 5+)$ mới được nghiên cứu thời gian gần đây, một phần do số lượng các cation A^{2+} và B^{5+} thích hợp ít hơn. Pyrochlore $(2+, 5+)$ thường có bán kính nguyên tử của A lớn, như là Cd, Hg, Ca, Sr, Mn, Sn hay Pb, và kim loại chuyển tiếp sẽ nhỏ hơn hai hay ba hàng như V, Nb, Ru, Ta, Re, Os, Rh, Ir, Pt hay Sb. Hầu hết các nghiên cứu dạo gần đây đều tập trung vào vật liệu $Cd_2B_2O_7$, trong đó $B^{5+} = Nb, Ta, Re, Ru$ và Os [23-26]. Trạng thái điện môi được tìm thấy ở $Nb^{5+} (4d_0)$ và $Ta^{5+} (5d_0)$



Hình 1.5: Hai dạng cấu hình chính của $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ và $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$ và các nguyên tố thích hợp trong bảng tuần hoàn

Để khảo sát tính chất của vật liệu Pyrochlore, phương pháp XRD và Raman là hai trong các phương pháp được đánh giá cao và hiệu quả trong việc khảo sát đặc trưng. Nhưng tuy nhiên, việc khảo sát sẽ gặp trở ngại khó khăn nếu áp dụng phương pháp XRD để phân tách pha lập phương không đồng nhất với pha lập phương đồng nhất. Nhưng phương pháp Raman lại được chứng minh là có đủ độ nhạy để có thể phân biệt được 2 pha này vì luôn có thể quan sát được các mode dao động T_{2g} (là mode dao động do tương tác của dao động kim loại và oxi). Cũng như các đỉnh tương ứng nhằm phát hiện sự mất trật tự của phân tử Ôxy trong các mạng con và bề mặt lỗ trống oxi được tạo ra bởi sự phân bố ngẫu nhiên của các cation A^{3+} và B^{4+} . Dựa theo lý thuyết nhóm (Group 's theory), pyrochlore điển hình có 6 mode tích cực Raman $A_{1g} + E_g + 4T_{2g}$ (phần tính toán kiểm chứng sẽ được trình bày ở phần 3 của bài luận văn).



Hình 1.6: Cấu trúc mạng phân tử Pyrochlore trong trật tự sắp xếp từ tính AIAO Khi đó, spin của kim loại chuyển tiếp Os (xanh dương) thuộc một tứ diện có thể có hướng spin ra ngoài hoặc hướng trực tiếp vào tâm tứ diện đó.

Pyrochlore $A_2B_2O_7$ nổi lên là dạng vật liệu với tính chất chuyển đổi kim loại sang điện môi (Metal-Insulator Transition: MIT). Cụ thể, trong cấu trúc Pyrochlore, các nguyên tử của các nguyên tố A và B được sắp xếp thành các mạng lập phương đều và liên kết với nhau thông qua các nguyên tử Ôxy. Các spin của electron trong vật liệu này được sắp xếp thành các cặp đối xứng với hướng spin khác nhau giữa các cặp kề nhau, dẫn đến sự trật tự từ tính antiferromagnet all-in-all-out. Dựa vào các nghiên cứu của các nhóm đi trước, có nhiều nguyên nhân thể thể hiện việc Pyrochlore có tính chất chuyển pha dựa vào tính tương tác giữa 2 ion dương là A^{3+} và B^{4+} , trong đó ion O nằm giữa A và B . Khi nhiệt độ giảm, các nguyên tử A và B di chuyển một cách khó khăn hơn và thay đổi khoảng cách giữa 2 nguyên tử làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu. Khi biến dạng đạt một ngưỡng nhất định sẽ xảy ra sự chuyển pha từ kim loại sang điện môi [27-29]. Hoặc cũng có nghiên cứu chỉ ra sự chuyển pha MIT là do tương tác giữa phân tử A và B tạo ra các electron hoặc lỗ trống. Electron và lỗ trống này có thể di chuyển theo mạng lưới cấu trúc tinh thể của vật liệu, tạo ra các tuyến dẫn điện hoặc các vùng cách điện mà dẫn đến hiện tượng chuyển pha.

Ngoài ra cũng có nghiên cứu chỉ ra chuyển pha MIT là do tương tác giữa các electron nằm trong dải d của nguyên tử kim loại B (vì B thường là ion kim loại chuyển pha trong cấu trúc Pyrochlore $A_2B_2O_7$). Khi nhiệt độ giảm xuống,

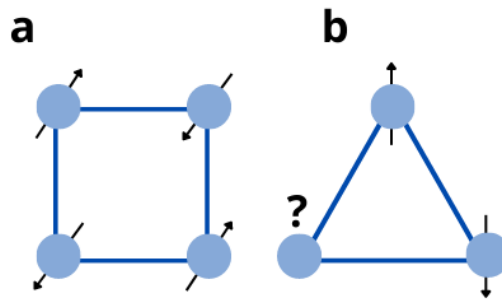
các electron này có thể sắp xếp lại và dẫn đến sự thay đổi tính chất dẫn điện của vật liệu. Bên cạnh đó, cũng có nhiều phương pháp khác nhau có thể điều khiển trạng thái chuyển pha trong $A_2B_2O_7$ bằng cách thay đổi nhiệt độ hoặc áp suất, khả năng tùy ứng biến cao của nhóm vật liệu này cũng mở ra nhiều tiềm năng sử dụng cho Pyrochlore, có thể áp dụng trong lĩnh vực bán dẫn, điện tử và các thiết bị điện tử tiên tiến.

1.1.3. Vật liệu $Cd_2Os_2O_7$

Nghiên cứu đầu tiên về vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ được đưa ra bởi Sleight và cộng sự từ năm 1974 [26], nhưng cho đến tận năm 2001, nghiên cứu tiếp theo về dòng vật liệu này về chuyển pha kim loại- điện môi (MIT) mới được công bố [30]. Trong khoảng từ 226 đến 750K, nhóm tác giả đã không quan sát được sự phụ thuộc vào nhiệt độ của điện trở suất, nhưng lại xuất hiện ba đỉnh khi nhiệt độ được làm lạnh xuống dưới 226K. Việc không quan sát được độ trễ nhiệt trong điện trở suất rất phù hợp với quá trình chuyển pha liên tiếp (continuous phase transition). Bằng chứng nữa của quá trình chuyển pha liên tục này được chứng minh lần nữa trong các kết quả của phép đo nhiệt cũng như sự vắng mặt của các thay đổi bất thường trong sự phụ thuộc của các hằng số mạng.

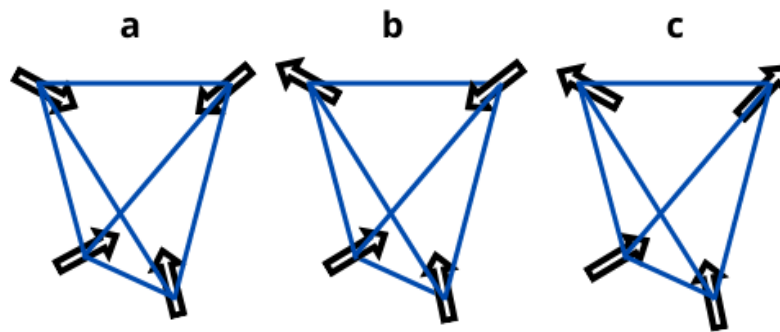
$Cd_2Os_2O_7$ có cấu trúc tinh thể lập phương Pyrochlore. Hai vị trí ion A^{2+} và B^{5+} hình thành các mạng lập phương tâm mặt (FCC) xen lẫn vào nhau, tạo thành mạng tứ diện. Mỗi nguyên tử A và B lần lượt sẽ được bao quanh bởi 8 và 6 nguyên tử Ôxy ở các vị trí [O(1) ở $(x; \frac{1}{8}; \frac{1}{8})$; O(2) ở $(\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8})$]. Với tinh thể pyrochlore hoàn hảo thì $x = \frac{5}{16} = 0,3125$, khi đó nguyên tử B và các nguyên tử Ôxy bao quanh sẽ tạo nên một bát diện chuẩn. Tuy nhiên trên thực tế sẽ có sự méo mạng dẫn đến các vật liệu thực x sẽ nằm trong khoảng từ 0,320 đến 0,345.

Như ta đã biết cấu trúc tinh thể của là các ion Os^{5+} được xếp ở các vị trí đỉnh của tứ diện. Với 4 ion ở các đỉnh của 1 hình vuông, ta có thể có các cặp spin đối song để tạo thành cấu trúc phản sắt từ, nhưng với chỉ 3 ion Os nằm trên mỗi mặt tam giác, spin thứ ba không thể chọn vị trí lên hay xuống. Do đó cấu trúc từ của vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ không thể là cấu trúc hai chiều mà phải là cấu trúc ba chiều.



Hình 1.7: (a) Bốn spin trên một mạng hình vuông có thể tạo thành cấu trúc phản sắt từ. (b) Ba spin trên một tam giác gặp khó khăn khi spin thứ ba không thể quyết định lên hay xuống?

Khi đó trạng thái cơ bản của các ion từ nằm ở các góc của hình tứ diện và các moomen từ có thể hướng vào trong hay ra ngoài tâm của tứ diện. Có tất cả 3 trạng thái từ trong các vật liệu pyrochlore là (a) all-in/ all-out (AIAO); (b) Three-in/ one-out (3I1O) và (c) two-in/two-out (2I2O) và trạng thái từ AIAO được ghi nhận cho vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$.



Hình 1.8: Sự sắp xếp spin trong mỗi tứ diện ở các pyrochlore. (a) All-in/All out; (b) Three-in/ One-out and (c) Two-in/ two-out.

Theo như lý thuyết hay những công trình nghiên cứu thực nghiệm đi trước chỉ ra rằng Pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ sẽ xảy ra hiện tượng chuyển pha từ ở 227K [27]. Khi nhiệt độ giảm tới 227K, vật liệu chuyển từ trạng thái thuận từ sang phản sắt từ. Ngoài ra một số nghiên cứu còn chỉ ra rằng cùng với sự thay đổi pha từ từ phản sắt từ sang thuận từ thì ở đây còn xảy ra sự thay đổi pha từ kim loại sang điện môi (MIT). Lời giải thích đơn giản nhất về MIT được đưa ra bởi nhóm của Slater và cộng sự là mô hình dải năng lượng bị phân chia bởi AFM (Anti-ferromagnetic). Trong mô hình này, năng lượng được trao đổi giữa spin hướng lên của tứ diện này với spin hướng xuống của tứ diện lân cận và đại lượng U/W lớn làm giảm mô hình nguyên tử của chất cách điện AFM và lấp đầy một nửa dải kim loại và trở thành trạng thái điện môi được lấp đầy.

Trong ion Os^{5+} ($5d^3$), trạng thái t_{2g} bị lấp đầy một nửa.

Cơ chế nhiệt động lực học của MIT trong mô hình Slater đã dự đoán sự chuyển pha MIT xảy ra cùng lúc với sự chuyển pha từ. Trong khi mô hình Slater đã được đề xuất cho các MIT trong cả $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ và NaOsO_3 [31, 32], gần đây mô hình Lifshitz với sự có mặt đáng kể của tương tác electron-electron đã dần thay thế mô hình Slater. Trong mô hình Lifshitz, chuyển pha MIT không xảy ra cùng lúc với sự chuyển pha từ mà ở nhiệt độ gần đó [33, 34]

Thông thường khi nghiên cứu về tính chất từ của vật liệu, bên cạnh từ độ thì phổ tán xạ neutron không đàn hồi cũng là một phương pháp vô cùng hữu hiệu để nghiên cứu về các kích thích từ của vật liệu. Tuy nhiên, trong trường hợp $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ nói riêng, do sự hấp thụ mạnh của nguyên tố Cadmium nên phương pháp tán xạ neutron gần như không thể sử dụng được [35]. Người ta sau đó dùng phương pháp tán xạ X-ray cộng hưởng không đàn hồi (resonance inelastic X-ray scattering) để hạn chế sự hấp thụ của Cadmium. Tuy có quan sát được một số các kích thích từ nhưng hạn chế của phương pháp này là độ phân giải quá thấp, dẫn tới độ bán rộng của đỉnh lớn (~ 100 meV), và các đỉnh phổ sẽ bị chồng chập lên nhau, dẫn tới rất khó quan sát cũng như phân tích. Do đó, chúng tôi hy vọng rằng phổ tán xạ Raman, với độ phân giải rất cao ($\sim 2\text{cm}^{-1}$) sẽ trở thành phương pháp hiệu quả và đơn giản để khám phá ra các dao động cũng như các liên kết với spin của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$.

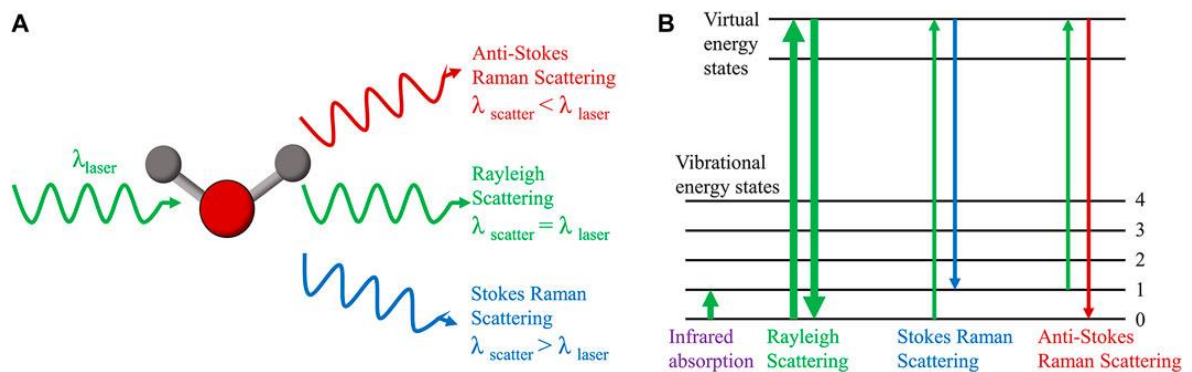
1.2. TÁN XẠ KHÔNG ĐÀN HỒI

1.2.1. Sơ lược về tán xạ Raman

Cơ sở lý thuyết của phép đo phổ tán xạ Raman được xây dựng dựa trên hiệu ứng Raman [36], hiệu ứng mô tả sự tán xạ không đàn hồi của photon bởi môi trường vật chất (các phân tử, nguyên tử, ion). Trong quá trình tương tác của ánh sáng kích thích với phân tử của môi trường vật chất, trường điện từ của ánh sáng tới sẽ làm biến dạng các đám mây electron xung quanh hạt nhân và tạo ra trạng thái có thời gian sống rất ngắn gọi là các “trạng thái ảo”. Trạng thái này thường không bền nên photon nhanh chóng bị bức xạ trở lại. Nếu tương tác chỉ làm biến dạng đám mây electron thì photon bị tán xạ có tần số thay đổi rất ít so với photon tới. Tán xạ như vậy gọi là tán xạ đàn hồi (tán xạ Rayleigh), quá trình này chiếm ưu thế. Nếu trong quá trình tương tác hạt nhân

nguyên tử bị dịch chuyển do quá trình truyền năng lượng từ photon kích thích đến phân tử hoặc từ phân tử tới photon tán xạ. Tán xạ là không đàn hồi và năng lượng của photon tán xạ khác so với năng lượng của photon tới một đơn vị năng lượng. Tán xạ như vậy gọi là tán xạ Raman và thường yếu hơn nhiều so với tán xạ Rayleigh. Trong tán xạ Raman, phân tử trong trạng thái cơ bản ($n = 0$) có thể hấp thụ năng lượng và chuyển lên trạng thái ảo sau đó quay trở lại trạng thái có năng lượng cao hơn ($n = 1$). Đó chính là tán xạ Raman Stokes. Tuy nhiên, do chuyển động nhiệt một số phân tử chuyển từ trạng thái có năng lượng cao (trạng thái kích thích) lên trạng thái ảo rồi quay trở lại trạng thái có mức năng lượng thấp (trạng thái cơ bản). Đó là tán xạ Raman anti - Stokes.

Hình 1.9 minh họa quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman. Theo định luật phân bố Maxwell-Boltzmann, ở nhiệt độ phòng, hầu hết các dao động phân tử ở trạng thái cơ bản. Do vậy, tán xạ anti-Stokes yếu hơn rất nhiều so với tán xạ Stokes. Vì thế, trong phổ tán xạ Raman ta thấy cường độ vạch Stokes lớn hơn nhiều so với vạch anti - Stokes. Các vạch Stokes và anti-Stokes đối xứng nhau qua vạch Rayleigh. Trong thực nghiệm, nếu không quan tâm đến sự phân bố theo nhiệt độ, người ta thường chỉ đo vạch tán xạ Raman Stokes.



Hình 1.9: Sơ đồ minh họa quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman [37]

Theo lý thuyết cổ điển, tán xạ Raman có thể được hiểu là các phân tử tán xạ gồm một tập hợp các nguyên tử dao động điều hòa và không xét đến sự lượng tử hóa của năng lượng dao động. Cường độ điện trường E của sóng điện từ (chùm laser) dao động theo thời gian có dạng:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.1)$$

Trong đó, E_0 là biên độ dao động và ν_0 là tần số laser. Dưới tác dụng của điện

tường, các điện tử sẽ dịch chuyển tương đối so với hạt nhân, do đó sẽ tạo ra một momen lưỡng cực điện. Khi cường độ điện trường có giá trị nhỏ, momen lưỡng cực cảm ứng P tỉ lệ với cường độ điện trường E dao động theo thời gian (t):

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.2)$$

Trong đó α là một hằng số tỉ lệ được gọi độ phân cực của phân tử, liên quan đến sự biến dạng của đám mây điện tử của phân tử

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Khi điện tử thay đổi sẽ làm biến thiên momen lưỡng cực với cùng tần số. Bức xạ điện từ sẽ tạo ra một lưỡng cực biến thiên có tần số ν_0 trong phân tử. Lưỡng cực cảm ứng này sẽ phát xạ khoặc tán xạ bức xạ có tần số ν_0 . Đây chính là tán xạ Rayleigh.

Nếu phân tử dao động với tần số ν_v thì tọa độ q dọc theo trục dao động tại thời điểm t sẽ là:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.4)$$

Trong đó q_0 là biên độ dao động. Với trường hợp biên độ dao động nhỏ, α sẽ có dạng phương trình tuyến tính của q , được biểu diễn bởi phương trình:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_v}\right)_0 q = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_v}\right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.5)$$

Với α_0 là độ phân cực của phân tử ở vị trí cân bằng và $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_v}\right)_0$ là tỉ lệ thay đổi của α tương ứng với sự thay đổi của q , đánh giá tại vị trí cân bằng.

Nếu bức xạ có tần số ν_0 tương tác với phân tử, từ các phương trình (1.1) và (1.2), ta có:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E \\ &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_v}\right)_0 E_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_v}\right)_0 \frac{E_0 q_0}{2} [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \end{aligned} \quad (1.6)$$

Số hạng thứ nhất trong phương trình mô tả lưỡng cực ánh sáng chiếu đến với tần số ν_0 (tán xạ Rayleigh), số hạng thứ hai tương ứng với tần số của tán xạ Raman ($\nu_0 + \nu_v$) (tán xạ anti-Stokes) và ($\nu_0 - \nu_v$) (tán xạ Stokes). Nếu

$(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v})_0$ là 0, sự dao động không phải tán xạ Raman. Để có được tán xạ Raman thì đại lượng $(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v})_0$ cần thỏa mãn điều kiện khác 0, tức là muốn có một dao động tích cực Raman thì trong quá trình dao động, độ phân cực của phân tử phải biến thiên.

1.2.2. Liên kết Spin-phonon

Liên kết Spin-phonon là một trong những liên kết cơ bản trong cấu trúc vật liệu và đặc biệt không thể thiếu trong việc nghiên cứu trạng thái cơ bản của từ tính [38]. SPC trong hệ tương quan mạnh cung cấp một nền tảng cơ bản cho việc nghiên cứu các hiện tượng khác nhau, có thể kể tới chuyển dịch nhiệt- từ và liên kết điện từ. Liên kết Spin-Lattice là một yếu tố quan trọng trong trong khảo sát vật liệu đa sắt từ, trong đó, độ từ hóa và phân cực của điện tử có thể kết hợp thông qua động lực học mạng tinh thể. Mặt khác, chuyển dịch nhiệt-từ trong hệ SPC đã cho thấy hiệu ứng nhiệt Hall, tại đó động lực học phonon bị điều khiển bởi từ trường [39, 51]. Các thiết bị spintronic khác nhau với công suất thấp và hoạt động tốc độ cao cũng có thể được hình dung cơ chế thông qua liên kết spin-phonon. Ví dụ trong làm lạnh từ tính, entropy đẳng nhiệt và đoạn nhiệt được điều tiết bởi từ trường bên ngoài [40, 51].

Sự liên kết giữa các bậc tự do khác nhau như như (Spin, điện tích, mạng và quỹ đạo) là một mô hình quan trọng trong nghiên cứu vật lý chất rắn. Những liên kết như vậy có thể gây nên các hiện tượng vật lý mới lạ như tính siêu dẫn ở nhiệt độ cao [41], hay hiện tượng từ điện trở khổng lồ [42] Như đã biết, các loại liên kết có thể cho ra các kết quả khả quan ở các trạng thái cơ bản và các hiện tượng nghiên cứu mới đang nổi lên [43-46]. Hiện tại, SPC và electron-phonon trong nghiên cứu vật liệu đa sắt từ và spintronics đang được quan tâm hơn rất nhiều, các kết quả nghiên cứu cho thấy cơ hội khai thác các ưu điểm mới của vật liệu chuyển pha oxide sắt hay các thiết bị điện từ [47]. Hơn nữa SPC còn đưa đến một cơ hội thiết kế các chức năng mới trong ô xit kim loại chuyển tiếp. Ví dụ như nó có thể ổn định trạng thái từ cơ bản hay tạo ra trạng thái từ đàn hồi bằng cách thay đổi trục từ (magnetic easy-axis) [48].

Nói chung, chúng ta có thể mô tả tính chất vật lý của hầu hết các hiện tượng liên quan đến spin trong chất rắn bằng cách sử dụng hàm spin

Hamiltonian. Hàm này có thể được viết dưới dạng tổng của tương tác trao đổi đẳng hướng (isotropic exchange interaction- IE), tương tác Dzyaloshinskii-Moriya (DM), tương tác trao đổi dị hướng (the anisotropic exchange interaction- AE) và trục dị hướng đơn (the single-ion anisotropy SIA) [49,50]

$$H_{spin} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_j + K \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{n}_i)^2 \quad (1.7)$$

Trong đó J, D và K lần lượt là hệ số trao đổi Heisenberg, hệ số tương tác Dzyaloshinskii-Moriya hay còn gọi là hệ số tương tác không đối xứng (DMI), và hệ số ion đơn dị hướng (single-ion anisotropy – SIA). \mathbf{S}_i và \mathbf{S}_j là spin của hai nguyên tử trên 2 site kề nhau. Tương tác spin được trung gian bởi tương tác Coulomb của các electron ở các vị trí lân cận và phụ thuộc nhiều vào vị trí của các ion lân cận. Hàm H_{spin} trong phương trình trên chỉ ra những tương tác từ khác ảnh hưởng đến các liên kết với phonon, nhưng cho đến nay những ảnh hưởng như vậy vẫn đang được các nhà khoa học làm rõ.

Một trong những phương pháp nghiên cứu SPC gần đây chính là nghiên cứu thông qua hàm phụ thuộc nhiệt độ của phổ Raman và phổ hồng ngoại. Một trong những ưu điểm rất lớn của phương pháp nghiên cứu bằng phổ Raman hay hồng ngoại là các phổ này rất nhạy với những thay đổi do nhiễu loạn ngoài như nhiệt độ, áp suất, nồng độ pha tạp... thế nên khi phonon có sự liên kết với spin thì ta có thể dễ dàng phát hiện ra thông qua những bất thường liên quan tới phonon [38, 47].

Các liên kết chéo của spin, hạt tải và orbital các bậc tự do sản sinh ra lượng lớn dồi dào các vật liệu có trạng thái điện tử cơ bản phức tạp với nhiều hiện tượng vật lý hấp dẫn như tính chất điện từ của vật liệu đa sắt từ. Việc tìm ra SPC giúp giải thích hiệu ứng nhiệt học Hall trong các bộ tải đa sắt từ cũng như khai thác nhiều thông tin hơn trong các thiết bị đa sắt từ. SPC có thể được sử dụng để xác thời gian nghỉ của spin trong ứng dụng spintronic như máy tính lượng tử. Nguồn gốc của SPC trong chuyển pha oxide kim loại dựa trên sự tương tác trong hệ. Do đó, nghiên cứu về liên kết spin-phonon hay sự tương tác phụ thuộc lẫn nhau của spin với và mạng tinh thể trong trạng thái trật tự sắp xếp từ tính là tối quan trọng để hiểu rõ hơn về điện từ và các hiện tượng khác cùng tồn tại trong vật liệu đa sắt từ [51].

1.2.3. Liên kết Electron-phonon

Liên kết Electron-phonon (EPC) là một hiện tượng vật lý đáng chú trọng khi nghiên cứu về vật lý chất rắn hay ngành khoa học vật liệu nói chung, thường được đề cập tới trong tương tác giữa electron với mạng dao động, sự tương tác này luôn có ảnh hưởng một cách rõ ràng lên các tính chất điện, quang, từ tính của vật liệu vì chúng có khả năng điều chỉnh khối lượng hạt tải, tỉ lệ dịch chuyển và tỉ lệ thời gian nghỉ của hạt tải quang kích thích. Việc xác định tương tác giữa electron và phonon giúp mục tiêu nghiên cứu luận văn được rõ về hơn tính chất của vật liệu được nghiên cứu.

Như đã biết, bên cạnh lực tương tác Coulomb, chúng ta còn có lý thuyết về sự tương tác giữa các giả hạt trong vật rắn là lực tương tác giữa các Electron và phonon. EPC là quá trình tương tác giữa Electron với các dao động mạng tinh thể (ở đây có thể nói đến là phonon). Khi các electron di chuyển trong mạng tinh thể, chúng có thể tương tác với các dao động của mạng tinh thể và có sinh ra trao đổi năng lượng. Trao đổi năng lượng này xuất phát từ sự phát xạ cũng như hấp thụ của các phonon. Và quá trình hấp thụ và phát xạ phonon ở đây chính là yếu tố tương tác lẫn nhau trong liên kết giữa electron với phonon. [52] EPC có thể gây ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu, khi các electron tương tác với các dao động của mạng tinh thể, quá trình sản sinh năng lượng trao đổi có thể gây ra biến đổi trong cấu trúc do làm thay đổi vị trí các nguyên tử có trong mạng.

Liên kết giữa electron và phonon nắm giữ vai trò quan trọng để khảo sát các đặc trưng hiện tượng vật lý. Cụ thể hơn trong kim loại, các electron kích thích ở mức năng lượng thấp luôn chịu các tác động lớn bởi các liên kết tương tác với mạng dao động, điều này tác động lên tính chất chuyển động và nhiệt động động lực học của các electron kích thích ở mức năng lượng thấp [53]. Như đã đề cập trong luận văn, tán xạ Raman là phương pháp chủ yếu dùng để xác định SPC và EPC, nổi bật trong lĩnh vực nghiên cứu các chất đa sắt từ hay Mangan Oxit [54]. Khi thay đổi nhiệt độ, thì các tần số dao động đại diện cho các mode Raman cũng sẽ thay đổi theo một hàm phụ thuộc vào nhiệt độ. Và sự bất thường của tần số dao động chỉ xảy ra nếu như có tồn tại SPC và EPC trong mẫu cần khảo sát.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Chuyển pha từ tính $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Hiện tượng chuyển pha từ là hiện tượng làm thay đổi đột ngột tính chất từ của vật liệu khi nó đi qua một nhiệt độ hoặc một lực từ nhất định. Khi vật liệu được thay đổi tới mức nhiệt độ này, vật liệu có khả năng chuyển pha từ vật liệu sắt từ sang phản sắt từ hoặc ngược lại. Cũng có nghĩa là các spin của các electron trong vật liệu sẽ sắp xếp theo cấu trúc khác nhau tùy thuộc vào nhiệt độ mà dẫn đến sự thay đổi trong tính chất từ của vật liệu. Việc nắm bắt được cơ chế chuyển pha cũng giúp công việc nghiên cứu phát triển và điều chỉnh được các đặc điểm từ tính khác để đạt được tính chất từ mong muốn.

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ là vật liệu đa pha sắt từ với sự chuyển pha từ phản sắt từ sang thuận từ đã được công bố là 227K. Phổ Raman nghiên cứu các phonon dao động của các liên kết gắn với ions. Vậy nên khi pha từ thay đổi từ AFM sang PM, việc định hướng lại các spin của Os^{5+} sẽ ảnh hưởng đến các liên kết có liên quan đến ion Os^{5+} trên mạng lưới tinh thể khi chúng tương tác lẫn nhau, dẫn tới những bất thường có thể xảy ra tại nhiệt độ chuyển pha. Do đó việc nghiên cứu tần số cũng như độ bán rộng (full width at half maximum-FWHM) của các mode tích cực Raman sẽ cho ta thông tin về sự chuyển pha từ.

2.1.2. Liên kết Spin-phonon của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Đối tượng nghiên cứu chính trong luận văn là phân tích liên kết spin-phonon trong vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, như đã chỉ ra tại phần Tổng quan 1.3. Các liên kết với phonon có tính chất đặc biệt có tác động tới tính chất từ tính của vật liệu. Các liên kết với các bậc tự do trong $A_2B_2O_7$ nói chung và $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ nói riêng ngày càng trở nên hấp dẫn thời gian gần đây, vì việc hiểu được sự tác động của các tham số khác nhau trong hàm Hamiltonian tới cấu trúc vật liệu là vấn đề quan trọng để hiểu được bản chất tính chất từ của dòng vật liệu này. SPC đã được nghiên cứu trên $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ vài năm gần đây nhưng mới được công bố trên các phép đo của phổ hồng ngoại và qua các tính toán lý thuyết. Hàm Hamiltonian được sử dụng trong phép tính toán lý thuyết như phương trình 1.12 đã công bố hệ số $J = 6,8 \text{ meV}$, $D = 1,7 \text{ meV}$ và $A = - 6,8$

meV. Hệ số SIA lớn như vậy là cần thiết để hiểu về dao động của các phonon của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. Một số phonon trong phổ hồng ngoại đã cho thấy có một sự bất thường xảy ra ở gần nhiệt độ T_N , mà sau đó đã được chứng minh là các bằng chứng của SPC [49]. Thông thường, SPC thường bị ảnh hưởng mạnh dưới tương tác trao đổi [55], từ giảo [56, 57] hoặc lai hóa magnon-phonon [58, 59]. Vì vậy hiện tượng SPC của các mode tích cực hồng ngoại được công bố có liên quan đến hệ số SIA lớn cho thấy SPC của vật liệu này khá độc đáo. Thật thú vị, SIA còn được coi là khả năng kết hợp giữa một phonon và magnon, chính xác hơn là các kích thích trường tinh thể đối với các vật liệu từ tính có chứa đất hiếm [60].

Theo cách hiểu hiện tại, sự biến đổi lớn của trường tinh thể (crystal field) đã tác động tới SPC khi nguyên tử dao động [49]. Điều đó cho thấy liên kết spin- quỹ đạo (spin-orbit coupling – SOC) có một vai trò thiết yếu trong các liên kết giữa spin và phonon vì SIA bắt nguồn từ trường tinh thể được tạo ra bởi môi trường xung quanh bát diện OsO_6 . Và quả vậy, SOC đã được chỉ ra đã có ảnh hưởng rất lớn đến SPC trong vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ thông qua các tính toán lý thuyết cũng như thông qua nghiên cứu phổ hồng ngoại [61]

Khác với phổ hồng ngoại khi các phonon là các dao động gắn với liên kết của Cd^{2+} , Os^{5+} hay O^{2-} thì tất cả các mode dao động của Raman đều là mode dao động của Ôxy, thế nên việc nghiên cứu về bản chất của SPC dựa trên tán xạ Raman trở nên khó khăn hơn. Tuy nhiên chúng tôi vẫn muốn nghiên cứu về SPC dựa trên phổ tán xạ Raman vì chưa có nhóm nào nghiên cứu vấn đề này. Thế nên chúng tôi hy vọng các kết quả của mình sẽ đóng góp một phần trong cái nhìn tổng thể về các tính chất điện/ từ của dòng vật liệu hứa hẹn rất nhiều ứng dụng trong tương lai này.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu

Đơn tinh thể $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ được nuôi cấy bằng phương pháp vận chuyển hóa học (the chemical transport method). Quá trình này bao gồm hai bước.

- ✓ Bước 1: Một viên đa tinh thể (polycrystalline) được điều chế từ hỗn hợp bao gồm 5 đến 10% CdO và Os trong một ống thạch anh kín, được đưa vào lượng khí AgO thích hợp như là nguồn cung cấp Ôxy ở 1073

K. Nên tránh bổ sung quá nhiều AgO vì có thể tạo ra OsO₄ có độc tính cao.

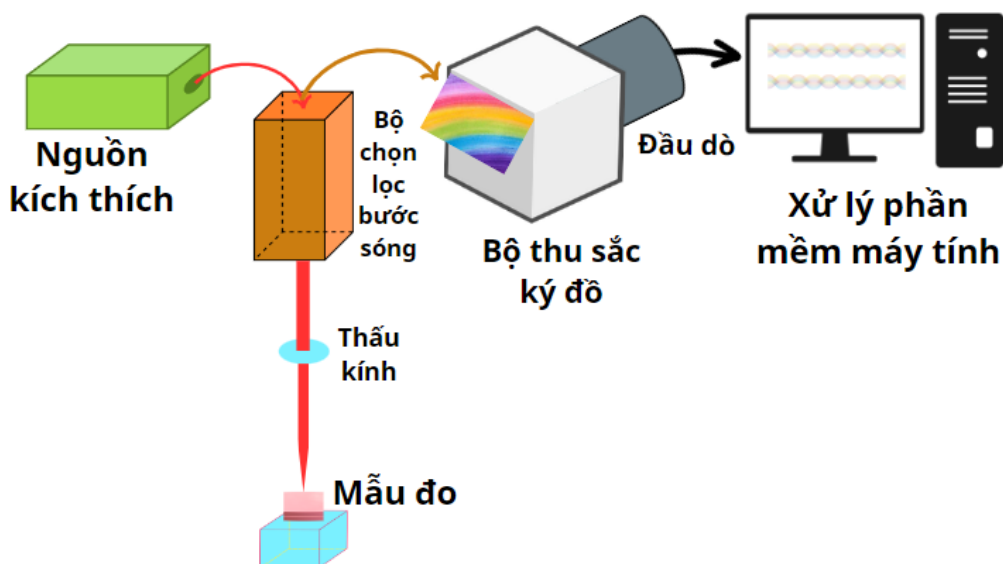
- ✓ Bước 2: viên mẫu được đặt ở một đầu của ống thạch anh kín dài khoảng 30 cm, sau đó được nung nóng trong một tuần trong lò có độ dốc nhiệt độ 1040K – 1200K với viên mẫu được đặt ở bên phía nhiệt độ cao hơn.

Khi đó ta sẽ thu được một vài tinh thể có dạng bát diện cụt có kích thước vài mm ở giữa ống cùng với các tinh thể OsO₂ và Os ở đầu nhiệt độ thấp của ống. Sự phụ thuộc mẫu của điện trở suất đã được kiểm tra trên một số tinh thể từ các lô khác nhau được chuẩn bị trong các điều kiện gần như giống hệt nhau. Mẫu được tạo tại Viện Vật lý Chất rắn thuộc trường Đại học Tokyo.

2.2.2. Quang phổ Raman

Một hệ thống Raman điển hình có 4 thành phần chính:

- (1). Nguồn kích thích
- (2). Hệ thống chiếu sáng mẫu và hệ thống quang thu ánh sáng tán xạ
- (3). Bộ chọn bước sóng (bộ lọc hoặc quang phổ kế)
- (4). Đầu dò (đầu dò chuỗi diode quang)



Hình 2.1: Nguyên lý thực nghiệm của phép đo Raman



Hình 2.2: Máy đo Raman LabRAM HR Evolution của hãng HORIBA

Phổ tán xạ Raman của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ được tiến hành thí nghiệm với hệ LabRam HR Evolution của phòng thí nghiệm liên kết nghiên cứu – đào tạo Vật lý quang học giữa viện Vật lý và Học viện Khoa học và Công nghệ (hình 2.2) và hệ Nanobase tại Khoa Vật Lý, trường Đại học Ewha- Hàn Quốc. Laser kích thích được sử dụng trong trường hợp này là laser xanh có bước sóng 532 nm và laser đỏ có bước sóng 633nm với công suất 1mW trên bề mặt mẫu. Cường độ của ánh sáng laser chiếu vào mẫu đã được đảm bảo sao cho không gây ra tác dụng nhiệt cho mẫu

2.2.3. Phép đo từ độ

Phép đo từ độ được đo bằng từ kế SQUID (MPMS:Quantum Design) và đo phụ thuộc vào nhiệt độ từ 80 K đến 270 K. Các phép đo được thực hiện trước tiên khi gia nhiệt ở $H = 20$ kOe sau khi làm mát trong điều kiện không đặt từ trường ngoài (zero field – ZFC). Phép đo được thực hiện Viện Vật lý Chất Rắn thuộc Trường Đại học Tokyo.



Hình 2.3: Máy đo SQUID (MPMS quantum Design)

2.2.4. Phép đo phụ thuộc nhiệt độ dùng cho phổ Raman

Phổ Raman được đo thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ. Mẫu được đặt trong buồng chứa của máy Linkam THMS600 là một trong những máy thay đổi nhiệt được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay vì nó có khả năng thay đổi nhiệt rất nhanh cũng như độ chính xác và độ ổn định có thể lên tới 0,01K. THMS600 có dải nhiệt độ đo từ 80 K tới 900 K. Các mẫu được làm lạnh hay nóng nhanh chóng đến một vài nhiệt độ so với nhiệt độ yêu cầu, sau đó giảm tốc độ xuống vài phần mười độ mỗi phút để kiểm tra chặt chẽ sự thay đổi của mẫu. Mẫu được đặt trên khối gia nhiệt bằng bạc cho khả năng dẫn nhiệt cao. Hệ được làm lạnh bởi Nitơ lỏng.

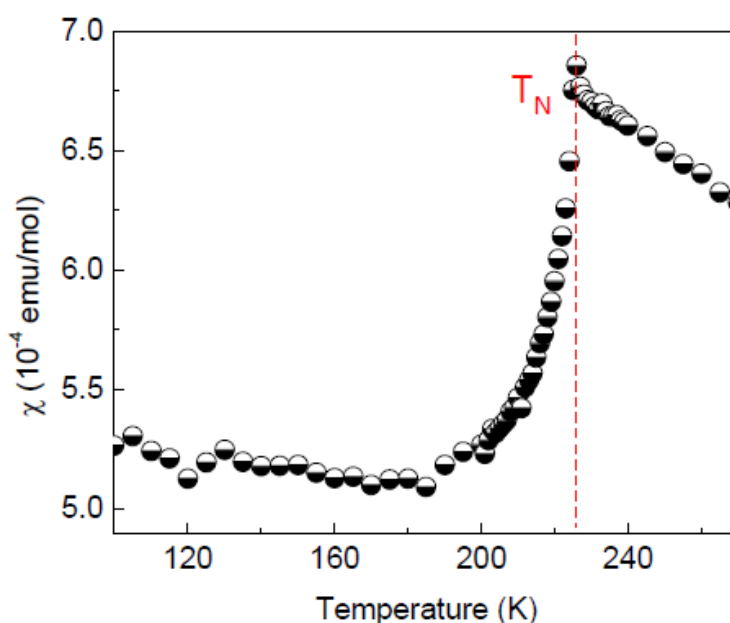


Hình 2.4: Hệ Linkam THMS600 cho phép thay đổi nhiệt độ từ 80 K tới 900 K

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. SỰ CHUYỂN PHA TỪ CỦA VẬT LIỆU $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Tính chất từ của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ được khảo sát bằng phép đo từ độ. Để xác định nhiệt độ chuyển pha từ chúng ta tính độ cảm từ, hay còn gọi là hệ số từ hóa $\chi = M/H$ ở các nhiệt độ khác nhau. Đây là đại lượng đặc trưng cho khả năng từ hóa của vật liệu, nói lên khả năng phản ứng của vật liệu dưới tác dụng của từ trường ngoài. Các phép đo được thực hiện trước tiên khi gia nhiệt ở $H = 20 \text{ kOe}$ sau khi làm mát trong điều kiện không đặt từ trường ngoài (zero field – ZFC)



Hình 3.1: Sự phụ thuộc nhiệt độ (từ 80 K đến 270 K) của độ cảm từ ($\chi = M/H$) của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Từ hình 3.1 ta thấy khi nhiệt độ giảm từ 270K xuống 80 K, giá trị χ tương đối ổn định dưới 180 K trước khi nhanh chóng tăng lên mức cực đại tại 227 K. Hệ số từ hóa có một đỉnh tại 227K, cho thấy ở đây có sự chuyển pha từ. 227K cũng là nhiệt độ chuyển pha từ thuận từ sang phản sắt từ (Néel temperature). Trên T_N , cường độ M/H trở nên thay đổi chậm. Như vậy kết quả đo độ cảm từ cho ta thấy nhiệt độ Néel của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ là 227 K. Như vậy bằng nghiên cứu phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, chúng ta có thể thấy được nhiệt độ chuyển pha từ ở nhiệt độ này, rất phù hợp với công bố trước nay về sự chuyển pha từ của vật liệu này.

3.2. TÍNH TOÁN MODE PHONON TÍCH CỰC RAMAN CỦA $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Phân tích lý thuyết nhóm là phương pháp được sử dụng trong tính toán mode phonon tích cực cung cấp một cách tiếp cận hiệu quả để phân tích và dự đoán các mode dao động trong tinh thể. Đây là phương pháp hiệu quả để xác định có bao nhiêu mức cho mỗi loại phân tử trong vị trí dao động đồng thời cũng hiệu quả trong việc xác định sự khác biệt ở phổ tán xạ của vật liệu đa định hình. Mỗi tinh thể sẽ tương ứng vào một trên tổng số 230 nhóm không gian. Để từ đó xác định được kiểu đối xứng của vị trí, xác định tương quan giữa nhóm nhóm con với nhóm chính tạo tiền đề trong việc tiên đoán các mode tích cực của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. Trong nghiên cứu lý thuyết nhóm, tần số trong phổ dao động của vật rắn là giả định cho kết quả từ những chuyển động của tất cả phân tử trong một ô đơn vị, không phải từ chuyển động cô lập của các nguyên tử riêng lẻ. Do đó, các nguyên tử trong ô đơn vị có thể được coi như là một phân tử lớn.

Có 4 bước để tính toán theo phương pháp chọn lọc để dự đoán các mode Raman:

3.2.1. Nhóm không gian và vị trí đối xứng

Trong cấu trúc không gian của hợp chất $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, có hai vị trí của nguyên tử Ôxy trong liên kết với A, nên có thể viết dưới dạng công thức $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_6\text{O}'$ có cấu trúc bao gồm các ion Cd^{3+} , Os^{4+} và 6O^{2-} và O^{2-} . Hợp chất Pyrochlore có nhóm đối xứng O_h^7 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) và có tám đơn vị $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ trong ô Bravis. Xét trong bảng phụ lục vị trí đối xứng 230 nhóm không gian, chúng ta thấy đây là nhóm không gian số 227 lần lượt có các vị trí đối xứng: $2T_d(2)$; $2D_{3d}(4)$; $C_{3v}(8)$; $C_{2v}(12)$; $C_s(24)$; $C_2(24)$; $C_1(48)$. Vị trí cân bằng của các đối xứng này, một nhóm không của đối xứng toàn phần phải được được xác định một cách chính xác cho từng nguyên tử. Trong bảng Wyckoff trong thông tin về cấu tạo vật liệu [62], ta có vị trí đối xứng D_{3d} cho 16 ion Cd^{2+} (vị trí mạng d) và 16 ion Os^{5+} (vị trí mạng d) tương đương. Vị trí đối xứng của các ion ôxy, 8 $\text{O}(2)^{2-}$ và 48 $\text{O}(1)^{2-}$ lần lượt thuộc nhóm T_d và C_{2v} . Thông tin được tóm tắt lại trên bảng 3.1.

Bảng 3.1: Bảng Wyckoff

| Mạng đối xứng | Trật tự theo bảng chữ cái | Vị trí mạng Wyckoff theo bảng chữ cái | Mạng ion |
|---------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------|
| $2 T_d(2)$ | T_d | a | |
| | T_d | b | $8 O(2)^{2-}$ |
| $2 D_{3d}(4)$ | D_{3d} | c | $16 Os^{5+}$ |
| | D_{3d} | d | $16 Cd^{2+}$ |
| $C_{3v}(8)$ | C_{3v} | e | |
| $C_{2v}(12)$ | C_{2v} | f | $48 O(1)^{2-}$ |
| $C_s(24)$ | C_s | g | |
| $C_2(24)$ | C_2 | h | |
| $C_1(48)$ | C_1 | k | |

3.2.2. Sự dịch chuyển của các nguyên tử tương đương

Đối xứng vị trí cho mỗi nguyên tử trong tinh thể đã được tìm thấy và tổng kết ở trên bảng 3.1. Tiếp theo, là xác định kiểu đối xứng của mỗi bộ dịch chuyển dao động mạng của tinh thể ứng với của nguyên tử ở một vị trí. Nguyên tử dịch chuyển trong mạng được mô tả như sự tịnh tiến song song với các trục x, y và z, được miêu tả đơn giản thành một trong các kiểu của đối xứng vị trí, như trên bảng 3.2.

Bảng 3.2: Bảng đặc trưng cho D_{3d} , T_d , C_{2v} *(Trích lược thông tin từ Phụ lục về đặc điểm của 230 nhóm không gian)*

| Nhóm vị trí | | Kiểu tịnh tiến | Dịch chuyển của các nguyên tử Cd hay Os |
|--|----------|-----------------|---|
| Vị trí D_{3d} (của 16 ion Cd^{2+} hay Os tương đương) | A_{2u} | T_z | Chuyển động song song với trục z |
| | E_u | T_x, T_y | Chuyển động song song với trục x và y |
| Vị trí T_d (của 8 nguyên tử O(2) tương đương) | T_2 | T_x, T_y, T_z | Chuyển động song song với cả 3 trục x, y và z |
| Vị trí C_{2v} (của 48 nguyên tử O(1) tương đương) | A_1 | T_z | Chuyển động song song với trục z |
| | B_1 | T_x | Chuyển động song song với trục x |
| | B_2 | T_y | Chuyển động song song với trục y |

Thí dụ như sự dịch chuyển của ion Cd^{2+} theo phương song song với trục z có đặc trưng như sự tịnh tiến theo hướng Oz. Sự tịnh tiến T_z thuộc về kiểu A_{2u} của nhóm vị trí, tương tự các kiểu dịch chuyển cho các nguyên tử khác. Lưu ý rằng, sự phân loại các dao động mạng như các dịch chuyển theo các phương x, y, z không khác gì so với các cách mô tả dùng cho các dao động phân tử như là co giãn, uốn và xoắn của các liên kết. Tất nhiên các dao động chuẩn trong một tinh thể hoặc phân tử phức tạp hơn rất nhiều so với hình ảnh dao động dịch chuyển đơn giản nêu ở đây. Tuy nhiên, phương pháp này quan trọng vì nó cho phép phân loại các dao động mạng một cách đơn giản.

3.2.3. Sự tương quan giữa nhóm vị trí và nhóm chính

Khi kiểu của nhóm vị trí được xác định cho mỗi dịch chuyển của một bộ nguyên tử tương đương thì thông qua các bảng tương quan, thông tin này có thể được liên hệ với kiểu của tinh thể có chứa dao động mạng này. Nếu biết được kiểu đối xứng của vị trí cho những dịch chuyển đó ta sẽ thấy được rằng các bảng tương quan liên hệ mỗi kiểu của nhóm con với một kiểu của nhóm chính. Sự tương quan ấy xác định một cách tường minh kiểu của dao động

mạng trong tinh thể và tiếp theo thì cho phép tiên đoán tính tích cực hồng ngoại hoặc Raman. Trước tiên chúng ta xác định các mode dao động mạng trong tinh thể bằng cách tìm các biểu diễn bất khả quy có chứa số và kiểu của dao động mạng rồi sau đó chúng ta mô tả tính tích cực hồng ngoại và Raman của mỗi dao động.

Khi chuyển từ một nhóm sang một nhóm con, khi đối xứng giảm, các biểu diễn khác nhau có thể trở thành đồng hình và những biểu diễn có thứ nguyên lớn hơn 1, được gọi là biểu diễn suy biến, có thể không còn duy trì tính suy biến. Điều này được gọi là quá trình khử suy biến. Các biểu diễn này có thể được phân tích trong nhóm con thành tổng của các biểu diễn bất khả quy.

Trên Bảng 3.3, chúng ta có sự tương quan giữa các thành phần của nhóm con D_{3d} , T_d và C_{2v} , cũng như xác định các kiểu dịch chuyển T_x , T_y và T_z . Bằng việc so sánh các đặc trưng của sự dao động mạng và sự dịch chuyển, chúng ta có thể xác định kiểu chứa các dao động này. Trước khi áp dụng sự tương quan giữa nhóm con và nhóm chính, chúng ta cần định nghĩa một số thuật ngữ quan trọng trong quá trình áp dụng phương pháp này:

(i) t^γ bằng số dịch chuyển trong kiểu γ . Nó có thể lấy các giá trị 0, 1, 2 hoặc 3. Những thông tin này có thể thu được từ bảng đặc trưng. R^γ là số chuyển động quay bao gồm cả kiểu γ . Các giá trị này cũng có thể là 1, 2 hoặc 3

(ii) f^γ bằng số bậc dao động tự do trên mỗi kiểu γ cho một bộ các nguyên tử, ion hoặc phân tử tương đương và được tính bằng

$$f^\gamma = t^\gamma \cdot n \quad (3.1)$$

(trong đó n là số nguyên tử trong bộ tương đương)

(iii) a_γ biểu diễn bậc tự do đóng góp bởi các kiểu vị trí ζ vào nhóm chính. Nó được xác định thông qua công thức

$$f^\gamma = a_\gamma \sum_{\zeta} C_\zeta \quad (3.2)$$

Từ phương trình này ta cũng thấy bậc tự do trong vị trí cũng bằng số bậc tự do trong nhóm chính cho mỗi bộ nguyên tử, ion hoặc phân tử tương đương.

(iv) C_ζ bằng số bậc suy biến của kiểu ζ của nhóm chính, chỉ số γ lúc đó được thêm vào để chỉ sự tương quan với một kiểu của nhóm con. Các giá trị thông thường của C_ζ được tổng kết ở bảng sau

Bảng 3.3: Bảng các giá trị của C_ζ

| Kiểu | C_ζ |
|------|-----------|
| A | 1 |
| B | 1 |
| E | 2 |
| F | 3 |
| G | 4 |
| H | 5 |

(v) Biểu diễn tối giản của mỗi bộ nguyên tử tương đương

$$\Gamma_{\text{eq set}} = \sum_{\zeta} a_{\zeta} \cdot \zeta \quad (3.3)$$

trong đó a_{ζ} là số dao động mạng của bộ các nguyên tử tương đương trong kiểu ζ của nhóm chính.

(vi) Biểu diễn tối giản toàn phần của tinh thể Γ^{cryst} cho số dao động mạng ở mỗi kiểu của nhóm chính. Γ^{cryst} là tổng của các biểu diễn tối giản của mỗi bộ nguyên tử tương đương

$$\Gamma^{\text{cryst}} = \Gamma_{\text{eq set 1}} + \Gamma_{\text{eq set 2}} + \dots \quad (3.4)$$

Biểu diễn bất khả quy Γ^{cryst} chứa các dao động âm học. Các dao động thực sự trong biểu diễn được xác định bằng cách loại trừ đi các dao động âm học

$$\Gamma^{\text{cryst}}_{\text{vibr}} = \Gamma^{\text{cryst}} - \Gamma^{\text{acoust}} \quad (3.5)$$

Như vậy, trong trường hợp ta có 4 ion Cd^{2+} và 4 ion Os^{5+} tương đương ở nhóm con D_{3d} , lần lượt 2 và 12 ion O^{2-} tương đương ở nhóm T_d và C_{2v} ta tính được bậc tự do dao động như Bảng 3.4 sau:

Bảng 3.4: Các bậc tự do dao động của mỗi kiểu

| Nhóm điểm | n | Mode | Tịnh tiến | t^y | Bậc tự do dao động $f^y = t^y \cdot n$ |
|---------------|----|----------|-----------------|-------|--|
| Kiểu D_{3d} | 4 | A_{2u} | T_z | 1 | 4 |
| | | E_u | T_x, T_y | 2 | 8 |
| Kiểu T_d | 2 | T_2 | T_x, T_y, T_z | 3 | 6 |
| Kiểu C_{2v} | 12 | A_1 | T_z | 1 | 12 |
| | | B_1 | T_x | 1 | 12 |
| | | B_2 | T_y | 1 | 12 |

Bằng việc trích ra một phần bảng tương quan chúng ta sẽ tìm thấy sự liên hệ sau đây giữa kiểu của nhóm con và kiểu của nhóm chính

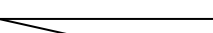

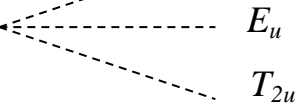
Bảng 3.5: Bảng tương quan nhóm O_h với các nhóm con D_{3d} , T_d , C_{2v}

| O_h | D_{3d} | T_d | C_{2v} |
|----------|----------------|-------|-------------------|
| A_{1g} | A_{1g} | A_1 | A_1 |
| A_{2g} | A_{2g} | A_2 | A_2 |
| E_g | E_g | E | $A_1 + A_2$ |
| T_{1g} | $A_{2g} + E_g$ | T_1 | $A_2 + B_1 + B_2$ |
| T_{2g} | $A_{1g} + E_g$ | T_2 | $A_1 + B_1 + B_2$ |
| A_{1u} | A_{1u} | A_2 | A_2 |
| A_{2u} | A_{2u} | A_1 | A_1 |
| E_u | E_u | E | $A_1 + A_2$ |
| T_{1u} | $A_{2u} + E_u$ | T_2 | $A_1 + B_1 + B_2$ |
| T_{2u} | $A_{1u} + E_u$ | T_1 | $A_2 + B_1 + B_2$ |

Khi xét sự tương quan của các nhóm con với nhóm chính chúng ta chỉ quan tâm tới các mode dao động tịnh tiến vì chúng giống như dao động trong tinh thể, nên sự tương quan liên hệ giữa các kiểu đó với các kiểu của nhóm chính là rất quan trọng. Bằng cách kết hợp kiểu vị trí có chứa các phép tịnh tiến vào nhóm chính bằng cách dùng các bảng tương quan, chúng ta dễ dàng xác định được các dao động mạng đó trong kiểu của nhóm chính. Bảng 3.6 chỉ ra sự tương quan đó và xác định kiểu dao động mạng trong tinh thể.

Bảng 3.6: Sự tương quan cho dao động của Cd, Os, O và O' giữa nhóm con D_{3d} (a); T_d (b); C_{2v} (c) với nhóm chính O_h

Bảng a

| f^γ | t^γ | D_{3d} tương quan O_h | C_ξ | $a_\xi = a_{A_{2u}} + a_{E_u}$ |
|------------|-------------------|--|---------|--------------------------------|
| 4 | 1 (T_z) | A_{2u}  | 1 | 1 = 1 + 0 |
| 8 | 2 (T_x, T_y), | T_{1u}  | 3 | 2 = 1 + 1 |
| | | E_u  | 2 | 1 = 0 + 1 |
| | | | 3 | 1 = 0 + 1 |

$$\alpha_{A_{2u}} = \frac{f_{A_{2u}}}{C_{A_{2u}} + C_{T_{1u}}} = \frac{4}{1 + 3} = 1$$

$$\alpha_{E_u} = \frac{f_{E_u}}{C_{E_u} + C_{T_{1u}} + C_{T_{2u}}} = \frac{4}{1 + 3} = 1$$



Suy ra:

$$\Gamma_{Cd,Os} = A_{2u} + 2T_{1u} + E_u + T_{2u}$$

Kiểm tra lại:

$$3n = \Sigma f^\gamma = 4 + 8 = 12 = a_\xi C_\xi = 1 + 6 + 2 + 3 = 12 = 3n$$

Bảng b

| f^γ | t^γ | T_d tương quan O_h | C_ξ | $a_\xi = a_{T_2}$ |
|------------|-------------------|--|---------|-------------------|
| 6 | 3 ($T_{x,y,z}$) | T_2  | 3 | 1 |
| | | T_{1u}  | 3 | 1 |

$$\alpha_{T_2} = \frac{f_{T_2}}{C_{T_{1u}} + C_{T_{2g}}} = \frac{6}{3 + 3} = 1$$

Suy ra:

$$\Gamma_{O(2)} = T_{1u} + T_{2g}$$

Kiểm tra lại:

$$3n = \Sigma f^\gamma = 3 + 3 = a_\xi C_\xi = 6 = 3n$$

Bảng c

| f^ν | t^ν | C_{2v} tương quan O_h | C_ξ | $a_\xi = a_{A_1} + a_{B_1} + a_{B_2}$ |
|---------|-------------|---------------------------|---------|---------------------------------------|
| 12 | 1 (T_z) | | 1 | $1 = 1 + 0 + 0$ |
| 12 | 1 (T_x) | | 2 | $1 = 1 + 0 + 0$ |
| 12 | 1 (T_y) | | 3 | $3 = 1 + 1 + 1$ |
| | | | 1 | $1 = 1 + 0 + 0$ |
| | | | 2 | $1 = 1 + 0 + 0$ |
| | | | 3 | $3 = 1 + 1 + 1$ |
| | | | 3 | $2 = 0 + 1 + 1$ |
| | | | 3 | $2 = 0 + 1 + 1$ |
| | | | 3 | $2 = 0 + 1 + 1$ |

$$\alpha_{A_1} = \frac{f_{A_1}}{C_{A_{1g}} + C_{E_g} + C_{T_{2g}} + C_{A_{2u}} + C_{E_u} + C_{T_{1u}}} = \frac{12}{1 + 2 + 3 + 1 + 2 + 3} = 1$$

$$\alpha_{B_1} = \frac{f_{B_1}}{C_{T_{2g}} + C_{T_{1u}} + C_{T_{2u}} + C_{T_{1g}}} = \frac{12}{3 + 3 + 3 + 3} = 1$$

$$\alpha_{B_2} = \frac{f_{B_2}}{C_{T_{2g}} + C_{T_{1u}} + C_{T_{2u}} + C_{T_{1g}}} = \frac{12}{3 + 3 + 3 + 3} = 1$$

Suy ra:

$$\Gamma_{O(1)} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g} + A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + 2T_{2u} + 2T_{1g}$$

Kiểm tra:

$$3n = \Sigma f^\nu = 12 + 12 + 12 = 36 = a_\xi C_\xi = 36 = 3n$$

Các giá trị a được tính theo phương trình (3.2) $a_\gamma = f^\gamma / \Sigma_\xi^\gamma C_\xi$

Biểu diễn tối giản của ion Cd^{2+} cho nhóm chính thu được từ phương trình (3.3). Do đó kiểu của nhóm chính có chứa dao động mạng liên quan đến ion Cd^{2+} (hay Os) có thể được viết như là biểu diễn tối giản sau đây

$$\Gamma_{Cd} = \Gamma_{Os} = A_{2u} + 2T_{1u} + E_u + T_{2u} \quad (3.6)$$

$$\Gamma_{O(2)} = T_{1u} + T_{2g} \quad (3.7)$$

$$\Gamma_{O(1)} = A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + 2T_{1g} + 3T_{2g} + 3T_{1u} + 2T_{2u} \quad (3.8)$$

Biểu diễn toàn phần của tinh thể là

$$\Gamma^{crys} = A_{1g} + 3A_{2u} + E_g + 3E_u + 2T_{1g} + 4T_{2g} + 8T_{1u} + 4T_{2u} \quad (3.9)$$

Các dao động âm học cũng được bao gồm trong biểu diễn tối giản của Γ^{crys} trên đây. Khi chúng ta chỉ xét các dao động ở tâm vùng Brillouin $k \approx 0$; dao động âm học có tần số xấp xỉ bằng 0 và không có ý nghĩa Vật lý gì. Do vậy các dao động âm học được loại trừ khỏi biểu diễn tối giản như ở phương trình (3.5)

$$\Gamma^{aco} = T_{1u}$$

$$\Gamma^{vib} = \Gamma^{crys} - \Gamma^{aco} = A_{1g} + 3A_{2u} + E_g + 3E_u + 2T_{1g} + 4T_{2g} + 7T_{1u} + 4T_{2u} \quad (3.10)$$

3.2.4. Tính tích cực Raman và tích cực hồng ngoại của các mode dao động

Để xác định một mode dao động là tích cực hồng ngoại (IR) hay tích cực Raman, các quy tắc lọc lựa được sử dụng cho từng loại dao động chuẩn tắc (normal vibration). Do nguồn gốc của phổ Hồng ngoại và phổ Raman khác nhau đáng kể nên nguyên tắc chọn lọc của chúng cũng khác nhau. Trường điện từ của ánh sáng làm biến dạng vị trí của đám mây electron trong phân tử so với các hạt nhân. Điều này gây nên một momen lưỡng cực điện M phụ thuộc vào điện trường $M = \alpha E$, trong đó α là tenxơ hệ số phân cực, đặc trưng cho tính chất biến dạng của đám mây electron. Ta có thể viết biểu thức cho các thành phần của vec tơ M

$$\begin{aligned} M_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ M_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ M_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.11)$$

Mode dao động là tích cực Raman nếu ánh sáng làm thay đổi độ phân cực của phân tử. Như vậy, một dao động là tích cực hồng ngoại nếu moment lưỡng cực (dipole moment) bị thay đổi trong suốt quá trình dao động và dao động là tích cực Raman nếu độ phân cực (polarizability) bị thay đổi trong suốt quá trình dao động.

- Các dao động là tích cực hồng ngoại nếu chúng thuộc về loại đối xứng có chứa thành phần ký hiệu là T
- Các dao động là tích cực Raman, nếu chúng thuộc về dạng đối xứng có chứa thành phần phân cực α

Bảng 3.7: Tổng kết các mode tích cực hồng ngoại và Raman của Cd₂Os₂O₇

| O_h | Kiểu tịnh tiến | Kiểu mode Γ^{acoust} | Các hệ số của Γ^{cryst} | Các hệ số của Γ^{vibr} | Tích cực IR | Tensor phân cực Raman | Tích cực Raman |
|----------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|---|----------------|
| A_{1g} | | | 1 | 1 | | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$ | √ |
| A_{2g} | | | | | | | |
| E_g | | | 1 | 1 | | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}; \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ | √ |
| T_{1g} | | | 2 | 2 | | | |
| T_{2g} | | | 4 | 4 | | $\alpha_{xy}; \alpha_{yz}; \alpha_{xz}$ | √ |
| A_{1u} | | | | | | | |
| A_{2u} | | | 3 | 3 | | | |
| E_u | | | 3 | 3 | | | |
| T_{1u} | T_x, T_y, T_z | 1 | 8 | 7 | √ | | |
| T_{2u} | | | 4 | 4 | | | |

Như vậy ta thấy Cd₂Os₂O₇ có 6 mode tích cực Raman và 7 mode tích cực hồng ngoại. Tổng hợp lại ta có bảng 3.8.

Bảng 3.8: Kết quả phân tích nhóm của vật liệu Cd₂Os₂O₇

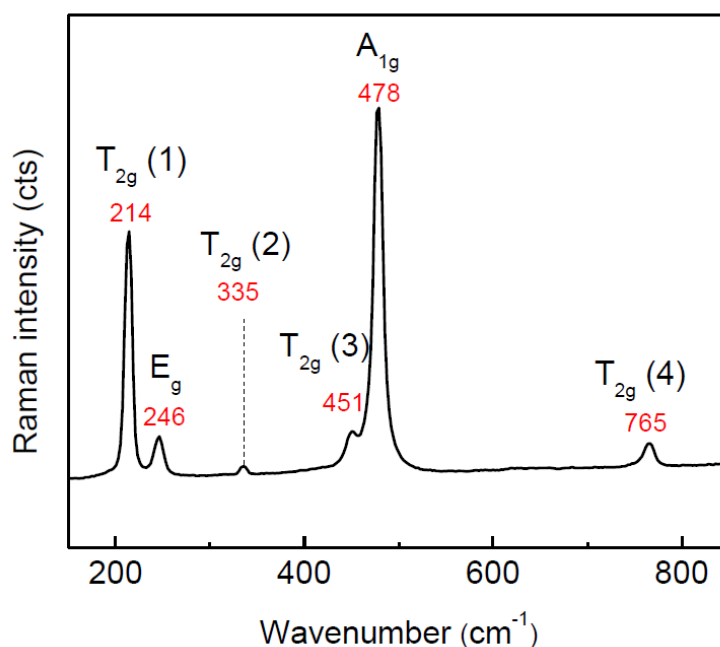
| Ion | Chỉ số Wyckoff | Vị trí đối xứng | Mode dao động của liên kết gắn với ion |
|---|----------------|-----------------|---|
| 2 Cd ²⁺ | d | D_{3d} | $A_{2u} + 2T_{1u} + E_u + T_{2u}$ |
| 2 Os ⁵⁺ | c | D_{3d} | $A_{2u} + 2T_{1u} + E_u + T_{2u}$ |
| 6 O(1) ²⁻ | b | C_{2v} | $A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + 2T_{1g} + 3T_{2g} + 3T_{1u} + 2T_{2u}$ |
| O(2) ²⁻ | f | T_d | $T_{1u} + T_{2g}$ |
| Tổng: $\Gamma^{\text{cryst}} = A_{1g} + 3A_{2u} + E_g + 3E_u + 2T_{1g} + 4T_{2g} + 8T_{1u} + 4T_{2u}$ Mode âm học $\Gamma^{\text{acoust}} = T_{1u}$ Tổng các mode dao động: $\Gamma^{\text{vibr}} = A_{1g} + 3A_{2u} + E_g + 3E_u + 2T_{1g} + 4T_{2g} + 7T_{1u} + 4T_{2u}$ Mode tích cực hồng ngoại: $\Gamma^{\text{IR}} = 7T_{1u}$ Mode tích cực Raman: $\Gamma^{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 4T_{2g}$ | | | |

Từ bảng 3.8 ta có thể thấy tất cả 6 mode tích cực Raman ($A_{1g} + E_g + 4T_{2g}$) của Cd₂Os₂O₇ đều là các dao động của các liên kết gắn với ion O²⁻, trong đó có năm mode là dao động của các liên kết gắn với ion O²⁻ ở vị trí 1 và một mode T_{2g} là của dao động của các liên kết gắn với ion O²⁻ ở vị trí 2.

3.3. TÁN XẠ PHONON CỦA VẬT LIỆU $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

3.3.1. Các mode tích cực Raman bậc một của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ có cấu trúc tinh thể thuộc nhóm $Fd\bar{3}m$. Bằng cách xét độ tương quan giữa nhóm vị trí và nhóm chính, chúng ta có thể tính toán được $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ bao gồm 6 mode dao động tích cực Raman, đó là A_{1g} , $4T_{2g}$ và E_g . Hình 3.1 là phổ tán xạ Raman của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ đo trong dải từ 150 đến 850 cm^{-1} . Để giảm độ bán rộng nhằm phân tách đỉnh tốt hơn chúng tôi đã thực hiện phép đo ở nhiệt độ thấp là 13K. Từ hình 3.1 ta thấy 6 đỉnh Raman ở các vị trí 214, 246, 335, 451, 478 và 765 cm^{-1} .

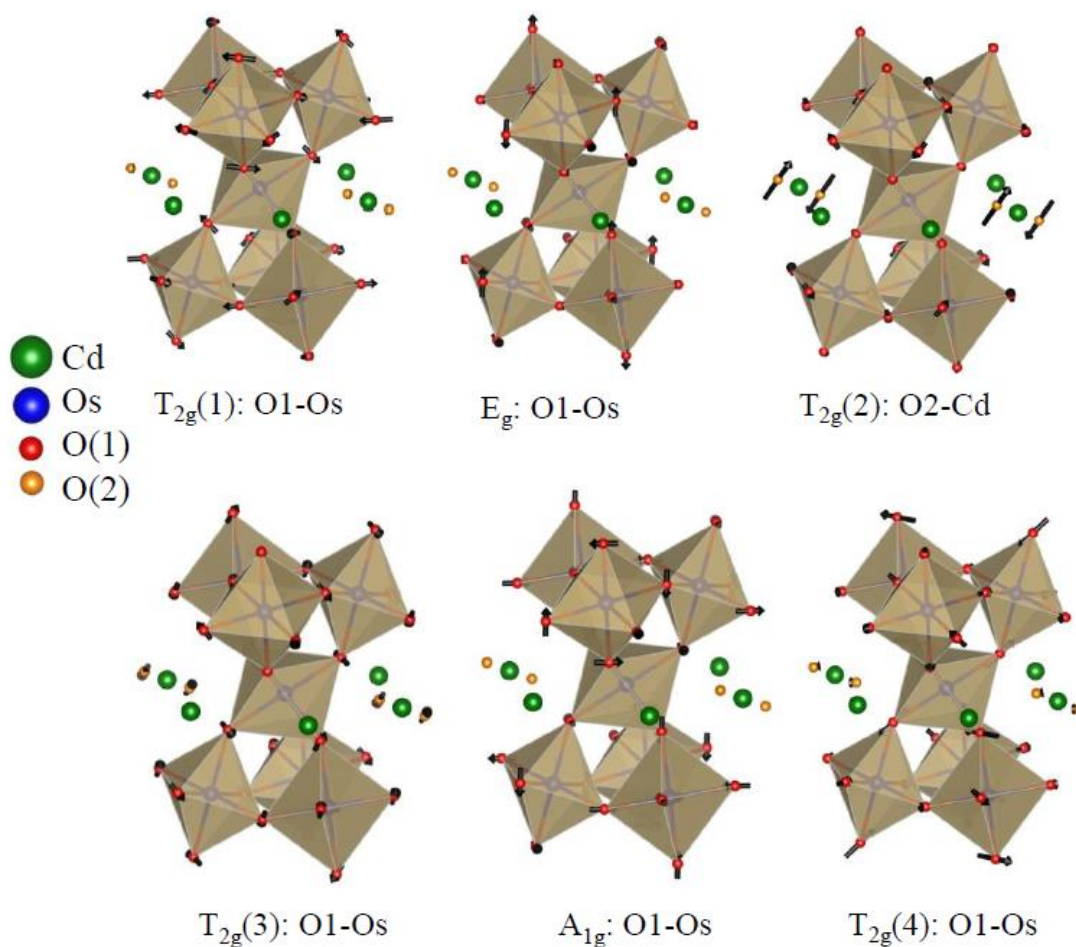


Hình 3.2: Phổ tán xạ Raman của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ đo ở 13K với laser 532 nm

Thực hiện phép tính toán lý thuyết vectơ riêng của các dao động tích cực Raman của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ta có thể gán tên của các mode là mode 214, 335, 451 và 765 cm^{-1} là dao động T_{2g} , 246 cm^{-1} là mode E_g và 478 cm^{-1} là mode A_{1g} . Từ tính toán các mode tích cực Raman và hồng ngoại như ở phần 3.1, ta thấy các ion Cd^{2+} và Os^{5+} , ở vị trí D_{3d} không phải là dao động chính cho các mode tích cực Raman. Trong tinh thể $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, ion Os^{5+} liên kết với sáu ion O^{2-} tương đương để tạo thành bát diện OsO_6 , có chung các góc với sáu bát diện OsO_6 kề bên và bao quanh là các ion Cd^{2+} nằm ở các đỉnh của hình lục giác [63]. Mỗi ion Cd^{2+} lại liên kết với 8 ion O^{2-} ở xung quanh nó. Liên

kết của Cadmium với Ôxy có 2 dạng liên kết bao gồm 2 liên kết ngắn và 6 liên kết dài hơn, dẫn tới các vị trí O' và O tương ứng, như ở hình 1.2.

Từ lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (tính toán nguyên lý thứ nhất- first principles calculation), ta tính được các vecto riêng của 6 mode dao động. Hình 3.2 thể hiện độ dịch chuyển của các ion khỏi vị trí cân bằng của 6 mode tích cực Raman. Từ hình 3.2. và tính toán vecto riêng của các dao động, đối chiếu với kết quả tính toán mode tích cực Raman, chúng ta có thể gán các



Hình 3.3: Độ dịch chuyển của các ion khỏi vị trí cân bằng của 6 mode tích cực Raman

214 (Ph1), 246 (Ph2), 451 (Ph4), 478 (Ph5), 765 cm^{-1} (Ph6) là các mode dao động của các liên kết gắn với ion O^{2-} , mode 335 cm^{-1} (Ph3) là mode dao động của O' gắn với Cd. Các đỉnh Raman quan sát được thể hiện sự tương đồng với các nghiên cứu đã công bố về lý thuyết và các công bố thực nghiệm trước đây. [64], [65] So sánh với tính toán vecto riêng, 4 phonon Ph1; Ph3; Ph4 và Ph6 tương ứng với mode T_{2g} , phonon Ph2 tương ứng với E_g và phonon Ph5

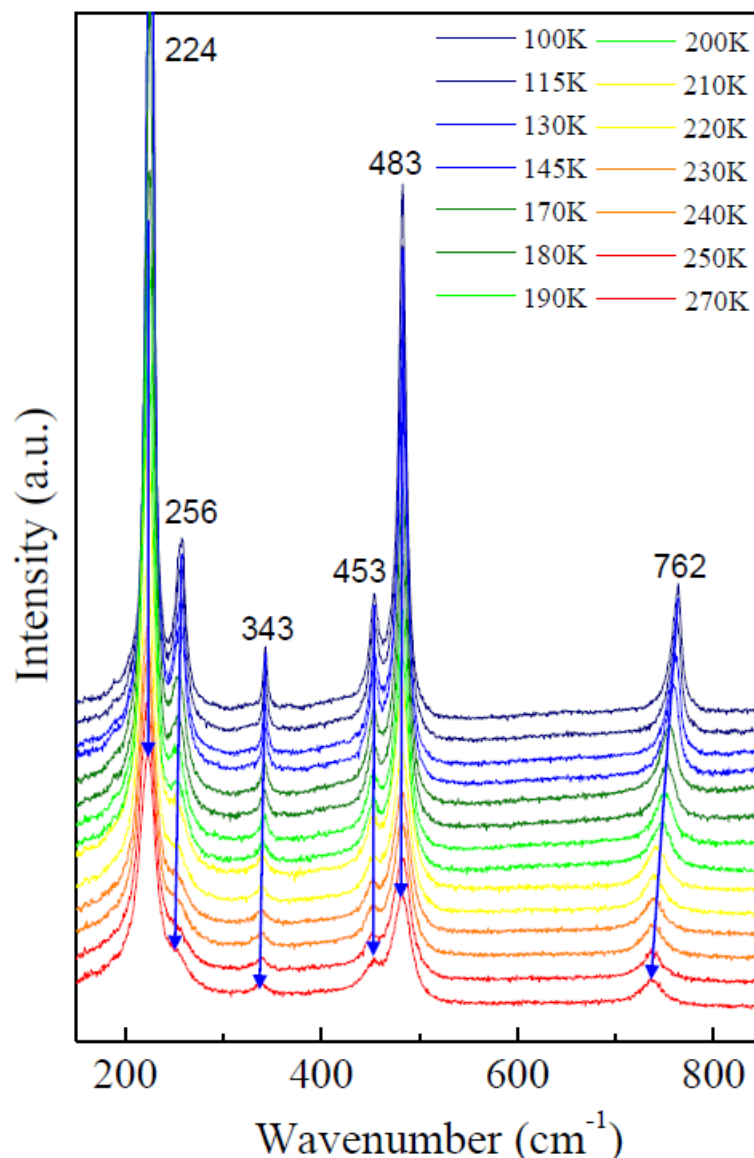
tương ứng với mode A_{1g} . Bảng 3.9 là bảng so sánh giữa tính toán lý thuyết cho vectơ riêng (eigen vector) và thực nghiệm bằng phổ Raman của chúng tôi.

Bảng 3.9: Tần số các phonon từ tính toán lý thuyết và từ phép đo thực nghiệm của phổ Raman của chúng tôi ở 15K

| | Modes | DFT | Kết quả từ phổ Raman | |
|-----|----------|----------------------|----------------------|-----------|
| | Dao động | (cm^{-1}) | (cm^{-1}) | |
| Ph1 | T_{2g} | 210 | 214 | O(1) - Os |
| Ph2 | E_g | 232 | 246 | O(1) - Os |
| Ph3 | T_{2g} | 334 | 335 | O(2) - Cd |
| Ph4 | T_{2g} | 433 | 451 | O(1) - Os |
| Ph5 | A_{1g} | 460 | 478 | O(1) - Os |
| Ph6 | T_{2g} | 781 | 765 | O(1) - Os |

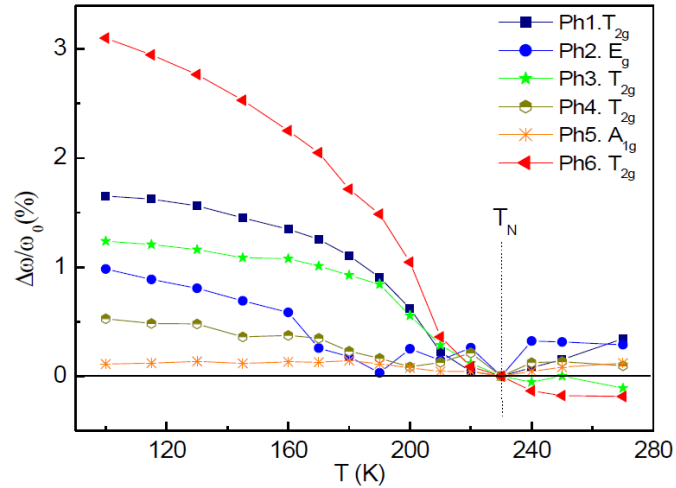
3.3.2. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các mode dao động

Để hiểu rõ hơn về các dao động tích cực Raman này, chúng ta đo phổ Raman phụ tại một số nhiệt độ khác nhau từ 100 K tới 270 K. thuộc vào nhiệt độ của phổ Raman của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ với bước sóng laser 633 nm. Từ hình 3.3 ta thấy khi nhiệt độ thay đổi từ 100 đến 270 K thì số đỉnh Raman vẫn là 6 đỉnh, không thay đổi so với khi ở nhiệt độ thấp (13K). Việc giữ nguyên số đỉnh có thể thấy không có sự thay đổi cấu trúc nào xảy ra trong dải nhiệt độ này. Kết quả từ phổ tán xạ Raman của chúng tôi cũng tương đồng với kết quả quan sát được bằng phương pháp nghiên cứu phổ XRD của cấu trúc tinh thể.[66] Như vậy ta có thể khẳng định sự thay đổi nhiệt độ không có vai trò trong việc phá vỡ sự đối xứng không gian của vật liệu.



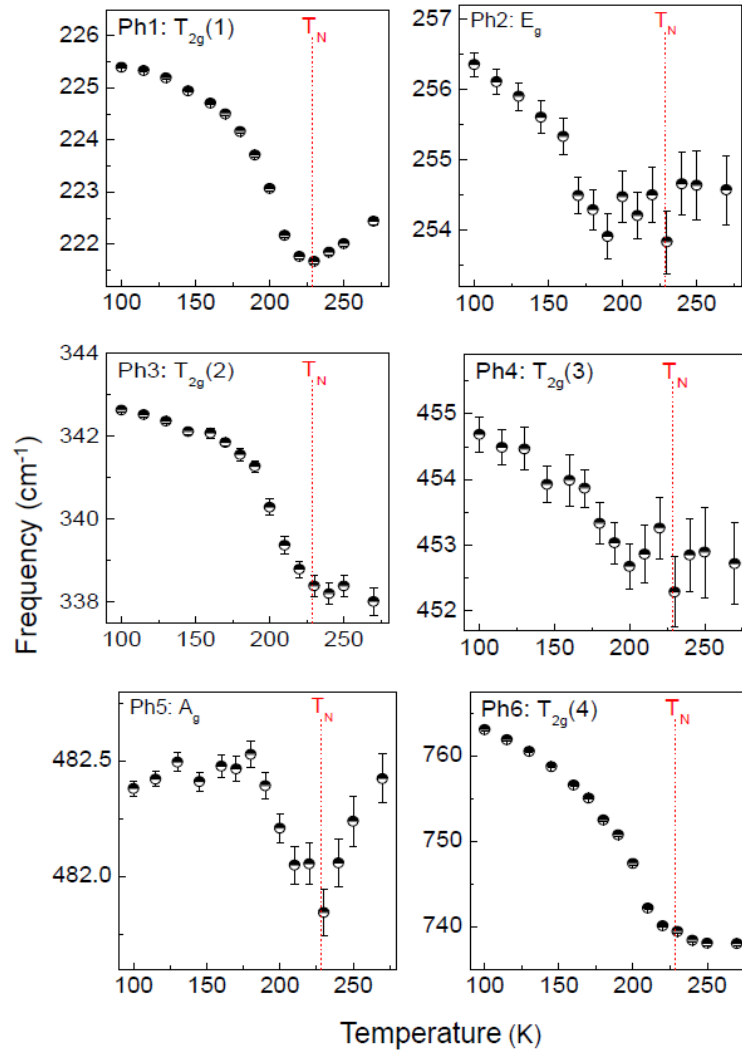
Hình 3.4: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ (100 K tới 270 K) của phổ Raman của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Để dễ dàng so sánh được sự phụ thuộc nhiệt độ của các phonon khác nhau, chúng ta nghiên cứu sự phụ thuộc nhiệt độ của phần trăm thay đổi tần số của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$. Chúng ta lấy tần số của đỉnh Raman ở nhiệt độ (T) trừ đi tần số của đỉnh đó ở T_N , sau đó chia cho tần số ω_0 ở 100 K. Bằng cách tính như vậy ta sẽ tính được bao nhiêu % năng lượng của phonon đã giảm đi khi nhiệt độ tăng từ 100 K tới 227 K. Kết quả được thể hiện trên hình 3.5.



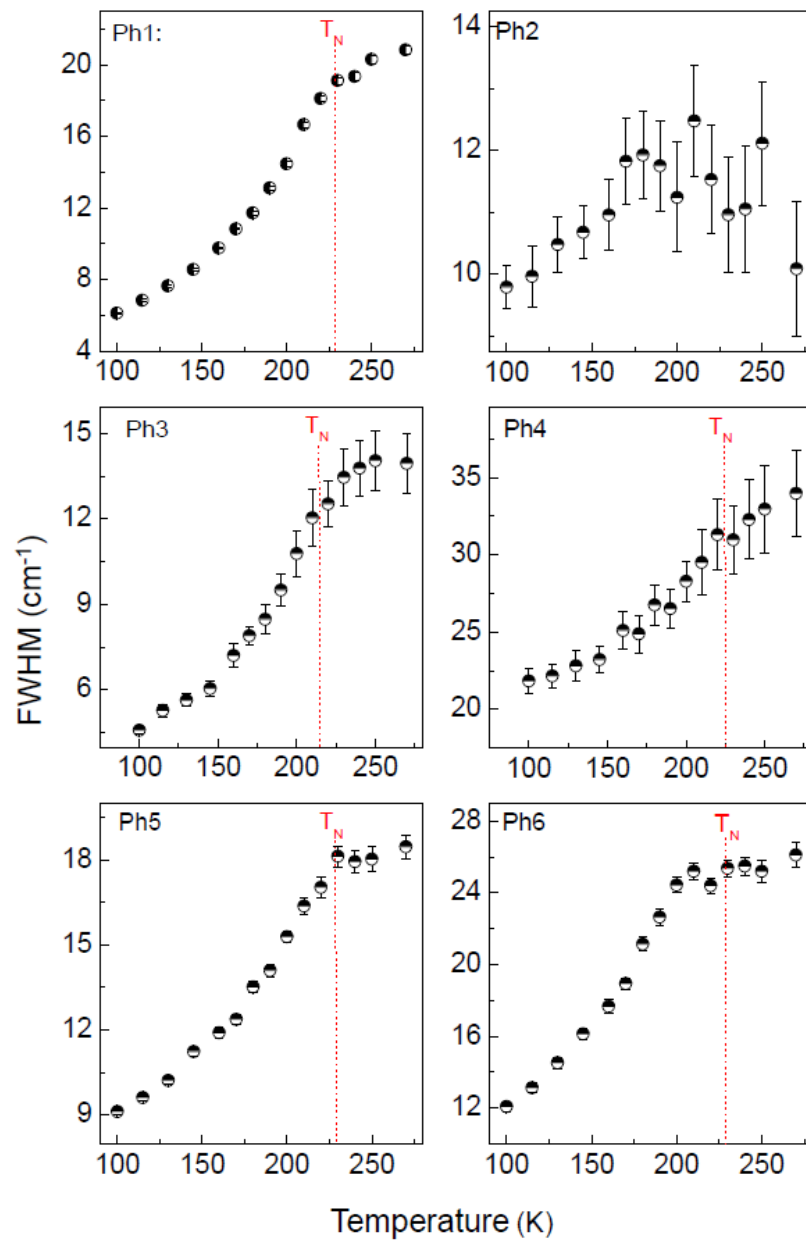
Hình 3.5: Phần trăm thay đổi năng lượng của 6 phonon theo nhiệt độ

Từ hình 3.5 ta có thể thấy tần số của phonon 5 gần như không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khi các đỉnh Ph1, Ph3 và Ph6 thì lại thay đổi khá nhiều và đều



Hình 3.6: Sự phụ thuộc nhiệt độ của tần số các phonon tích cực Raman trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

có sự thay đổi bất thường ở gần $T_N \sim 227$ K, là nhiệt độ chuyển pha từ phản sắt từ sang thuận từ. Điều đó cho thấy sự liên kết spin-phonon của các đỉnh này. Để hiểu rõ hơn tác động của nhiệt, chúng tôi nghiên cứu sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tần số (hình 3.6) và độ bán rộng (hình 3.7) của tất cả 6 mode phonon tích cực Raman. Hình 3.6 và 3.7 cho thấy hầu hết các mode đều có sự thay đổi lớn xảy ra ở nhiệt độ T_N .



Hình 3.7: Sự phụ thuộc nhiệt độ của FWHM của các phonon tích cực Raman trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

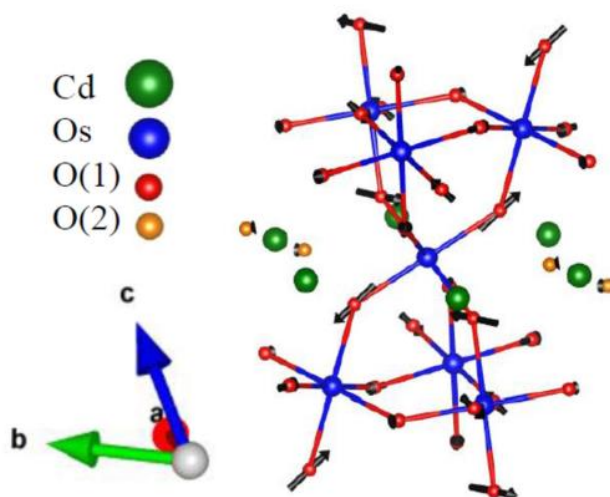
Nhưng điều đặc biệt hơn nữa là ngoài sự thay đổi khá rõ ràng xảy ra ở T_N thì ở nhiệt độ ~ 205 K thấp hơn T_N chúng ta cũng thấy có một số sự bất thường được ghi nhận, cụ thể như từ tần số của mode Ph2, Ph4; FWHM của Ph2, Ph6. Kết quả sự thay đổi của tần số cũng như sự bán rộng, ta thấy sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên mỗi mode khác nhau là khác nhau dù các mode có thể là cùng là dao động của O(1) gắn với Os. Việc có đến hai nhiệt độ bất thường này được cho là có liên quan đến nhiệt độ chuyển pha kim loại- điện môi (MIT) của vật liệu này. Liên quan đến MIT của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, có hai luồng ý kiến vẫn gây tranh cãi cho đến tận bây giờ. Quan điểm thứ nhất cho rằng vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ có nhiệt độ chuyển pha MIT đi cùng với nhiệt độ chuyển pha từ T_N , hay còn gọi là chuyển pha Slater [31, 32]. Tuy nhiên một số năm gần đây có ý kiến khác cho rằng sự chuyển pha cấu trúc xảy ra trước sự chuyển pha từ khi nhiệt độ tăng, hay nói cách khác là $T_{\text{MIT}} < T_N$, và được gọi là chuyển pha Lifshitz [33, 35]. Việc có hai nhiệt độ bất thường ở 205 K và 227 K trong thí nghiệm Raman của chúng tôi bước đầu dường như ủng hộ cho quan điểm chuyển pha Lifshitz .

Để làm sáng tỏ hơn vấn đề này chúng tôi sẽ nghiên cứu sâu hơn sự bất thường xảy ra ở Ph6, vì những lý do sau:

- (i) Ph6 có phổ tách biệt, không bị bao phủ lên nhau khi nhiệt độ tăng như các mode khác
- (ii) Ph6 có sự thay đổi về tần số lớn nhất so với tất cả các phonon khác (hơn 3% và lên đến $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$ khi nhiệt độ tăng từ 100 K tới 270 K) Đây là một sự thay đổi khá lớn và đặc biệt khi các phonon khác thường chỉ tăng vài cm^{-1} . Sự thay đổi lớn về tần số này có khả năng là do Ph6 chịu ảnh hưởng mạnh từ sự liên kết của phonon với các bậc tự do khác.

Như ta đã biết thì $5d \text{ Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ là vật liệu chuyển pha kim loại- điện môi điển hình, vì vậy ngoài liên kết spin-phonon thì các liên kết electron-phonon hay spin- quỹ đạo cũng rất được quan tâm. Để tìm các bằng chứng của các liên kết này trên $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, chúng ta tập trung nghiên cứu sự thay đổi của phonon Ph6, phonon có sự dịch chuyển tần số lớn nhất theo độ tăng của nhiệt độ. Hình 3.8 thể hiện chi tiết hơn độ dịch chuyển của các ion khỏi vị trí cân bằng

của mode Ph6. Hình vẽ được minh họa dựa trên các tính toán về mode riêng (eigenmode). mode Ph6 là dao động của các liên kết gắn với ion O^{2-} ở bát diện OsO_6 .



Hình 3.8: Hình minh họa độ dịch chuyển của các ion khỏi vị trí cân bằng của mode Ph6. Nguyên tử Cd được biểu diễn màu xanh lá, Os màu xanh dương, ion $O(1)^{2-}$ có màu đỏ và ion $O(2)^{2-}$ màu vàng.

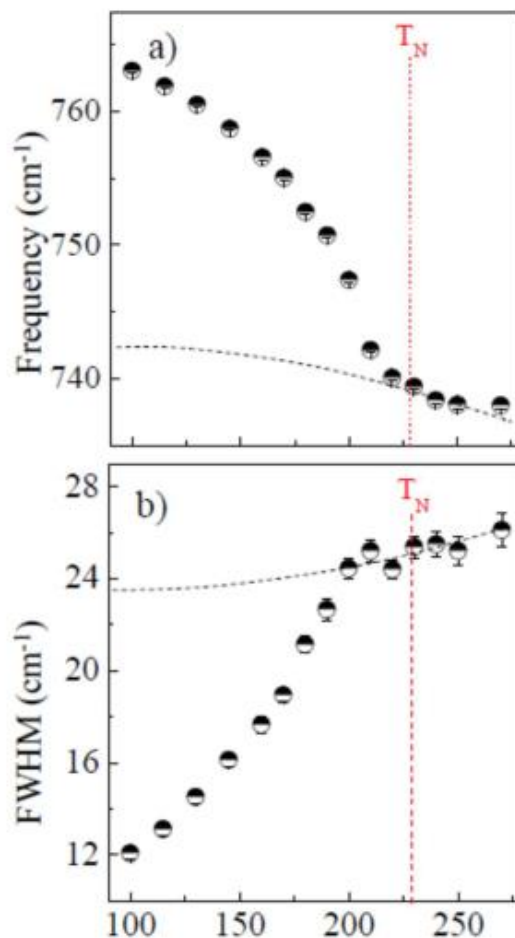
Trong vật liệu từ, sự thay đổi tần số của phonon theo nhiệt độ có thể biểu diễn dưới dạng công thức sau:

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega_{latt} + \Delta\omega_{anh} + \Delta\omega_{e-ph} + \Delta\omega_{s-ph} \quad (3.12)$$

Trong đó ω_0 là tần số dao động điều hòa của phonon, $\Delta\omega_{latt}$ biểu thị sự thay đổi của tần số do sự méo mạng khiến mạng tinh thể bị giãn ra hay co lại, $\Delta\omega_{anh}$ biểu thị sự tác động của nội tại phi điều hòa, $\Delta\omega_{e-ph}$ là ảnh hưởng liên kết electron-phonon và $\Delta\omega_{s-ph}$ là tác động của liên kết spin-phonon từ sự biến điệu của chuyển dịch toàn phần thông qua dao động mạng tinh thể, làm ảnh hưởng tới tần số dao động phonon.

Xét ở nhiệt độ thấp, ảnh hưởng lên năng lượng của phonon do méo mạng tinh thể ($\Delta\omega_{latt}$) là không đáng kể nên ta có thể bỏ qua. Như vậy nếu trong trường hợp mà phonon không có sự ảnh hưởng của các liên kết với spin hay phonon thì tần số của phonon sẽ được tính bằng

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega_{anh} \quad (3.13)$$



Hình 3.9: Biểu đồ thể hiện sự thay đổi phụ thuộc nhiệt độ (a) biến đổi tần số phụ thuộc nhiệt độ, (b) biến đổi độ bán rộng phụ thuộc nhiệt độ. Các thông số thí nghiệm được thể hiện trong biểu đồ và đường fit biểu thị bằng đường nét chấm.

trong đó $\Delta\omega_{anh}$ có phương trình như sau:

$$\Delta\omega_{anh} = -K\left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}} - 1}\right) \quad (3.14)$$

Trong đó K là hằng số phi điều hòa. Tổng của $\omega_0 + \Delta\omega_{anh}$ là hàm trơn của nhiệt độ và không thể giải thích sự bất thường ở tại T_N . Do vậy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ T_N chắc chắn có một nguyên nhân khác gây nên sự bất thường tại T_N . Trong hình 3.9, các đường nét đứt tương ứng với hàm fit sử dụng trên mẫu biến tách phi điều hòa như phương trình 3.13, fit cho các giá trị của ω ở nhiệt độ trên 227K, vì trên nhiệt độ đó vật sẽ không chịu các liên kết với spin nữa. Từ hình 3.9 ta thấy khi fit với các giá trị của ω với $t > T_N$ thì

đường fit hoàn toàn không đi qua các giá trị của ω với $t < T_N$. Điều đó thể hiện rằng dưới T_N , phonon còn liên kết với các bậc tự do khác. Vì phép đo từ độ của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ đã thể hiện rõ vật liệu này có sự chuyển pha từ ở 227 K. Xét về ảnh hưởng lên tần số phonon thì liên kết spin-phonon có thể khiến năng lượng của phonon tăng lên hay giảm đi, nói cách khác là $\Delta\omega_{s-ph}$ có thể mang giá trị dương hoặc âm phụ thuộc vào chi tiết tính toán từ phương trình Halmitonian và các mode phonon. Từ hình 3.8 ta thấy so với giá trị giả định của phonon trong trường hợp lý tưởng không có liên kết với các bậc tự do khác thì năng lượng thực tế của phonon cao hơn khá nhiều, lên đến 20 cm^{-1} . Sự tăng năng lượng của Ph6 chỉ ra rằng cả 2 liên kết spin-phonon và electron-phonon về mặt lý thuyết đều có thể là nguồn gốc của sự bất thường quan sát được ở nhiệt độ thấp này, tuy nhiên liên kết spin-phonon vẫn được coi là chiếm vai trò chính vì sự tồn tại của các electron tự do chủ yếu khi nhiệt độ tăng cao dần.

Từ phương trình của Hàm Halmitonian (1.7)

$$H_{spin} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_j + K \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{n}_i)^2 \quad (1.7)$$

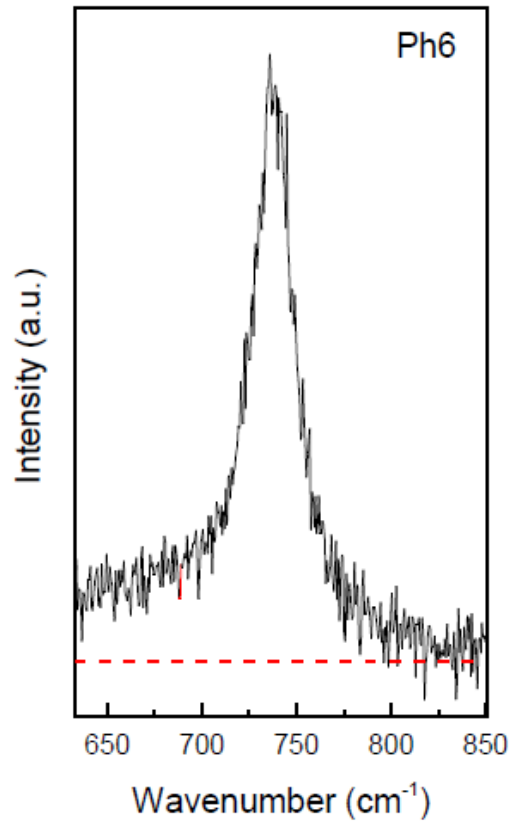
ta thấy cả ba hệ số J (trao đổi Heisenberg), D (hệ số tương tác bất đối xứng Dzialyoshinskii-Moriya) và hệ số ion đơn dị hướng K (single-ion anisotropy – SIA) đều tác động tới các liên kết gắn với Spin, thế nên đều có thể ảnh hưởng tới liên kết spin-phonon. SPC của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ đã được nghiên cứu trong một số bài báo gần đây nhưng là của các dao động tích cực hồng ngoại, nhưng chưa có bài báo nào nghiên cứu sâu về các liên kết spin-phonon của các dao động Raman [61, 49]. Một nguyên nhân chính cho sự khác biệt này là do với $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, 7 mode tích cực hồng ngoại là các dao động của Cd, Os và Ôxy nên có sự phân biệt khá rõ ràng. Trong khi đó 6 mode dao động tích cực Raman đều là các dao động gắn với Ôxy với 5 mode là từ các dao động của các Ôxy nằm ở đỉnh bát diện OsO_6 và một mode là dao động của Ôxy gắn với Cd. Như vậy rõ ràng cùng một loại tương tác như nhau, ở các site vị trí như nhau nhưng qua hình 3.6 và 3.7 ta có thể thấy các phonon có tần số khác nhau dù cùng ở một site vị trí sẽ chịu các tương tác với spin mạnh yếu khác nhau. Trong khi liên kết spin-phonon thông thường xuất hiện dưới dạng exchange striction, magneto striction hoặc tương tác magnon-phonon... còn trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ gần đây, có công bố đưa ra là có thể do hệ số SIA lớn. Điều thú vị là SIA có thể coi như là khả năng kết hợp giữa phonon và magnon, chính xác

hơn là sự kích thích crystal field excitations- CFE được ghi nhận trong một số các vật liệu từ chứa đất hiếm [60]. Trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, SIA có nguồn gốc từ CFE được tạo ra bởi môi trường xung quanh bát diện OsO_6 . Do đó có thể nói các liên kết spin-phonon có chịu ảnh hưởng mạnh từ các liên kết spin-orbit trong vật liệu này.

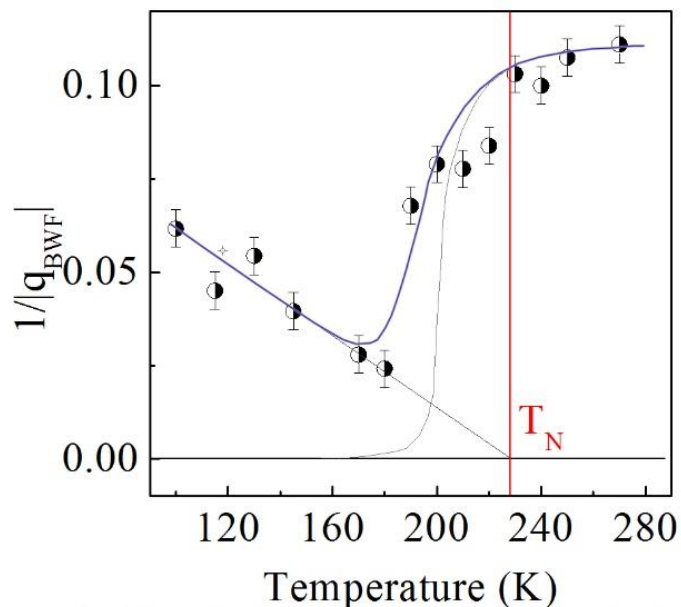
Ngoài liên kết spin-phonon thì trong vật liệu MIT ta phải xem xét đến cả liên kết electron-phonon. Một trong những dấu hiệu dễ nhận ra của liên kết electron-phonon đó chính là liên kết này có thể tạo ra sự bất đối xứng rõ rệt trong hình dạng đường phonon, còn gọi là cộng hưởng Fano. Hiệu ứng này đã được quan sát thấy trong nhiều hệ vật liệu khác nhau, chẳng hạn như trong hợp chất của Niken [67], trong graphene [68] hay cả ở một số chất siêu dẫn với T_c cao [69]. Ta thấy với mode Ph6, ở nhiệt độ gần với nhiệt độ phòng, đỉnh không đối xứng như hình dạng của hàm Lorentz, mà thể hiện sự bất đối xứng với phần năng lượng thấp có cường độ cao hơn, như thể hiện trên hình 3.10. Điều đó có thể chứng minh sự tồn tại của liên kết giữa electron và Ph6. Với các đỉnh thể hiện sự bất đối xứng, ta có thể fit bằng hàm Breit-Wigner Fano thay vì Gauss hay Lorentz. Phương trình hàm Breit-Wigner Fano có dạng

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1+(\omega-\omega_0)/q\Gamma]^2}{1+[(\omega-\omega_0)/\Gamma]^2} \quad (3.15)$$

Ở đây, I_0 là cường độ phổ, ω_0 là tần số phonon, Γ là độ bán rộng và tham số $1/|q|$ là tham số bất đối xứng Fano của phương trình Breit-Wigner-Fano. Khi giá trị q giảm xuống, đỉnh lại trở nên bất đối xứng hơn. Sự đảo ngược của tham số bất đối xứng ($1/|q|$) là một phép đo trong tính chất kim loại trong hệ. Đường fit hàm Fano miêu tả đầy đủ mode dao động phonon Ph6 từ nhiệt độ 100 tới 270K. Hình dạng của $1/|q|$ theo nhiệt độ thể hiện sự phức tạp, không chỉ phụ thuộc vào một tác động. Trên T_N , giá trị $1/|q|$ gần như không đổi. Sau đó khi nhiệt độ giảm gần thì giá trị $1/|q|$ đột ngột giảm mạnh và đạt giá trị thấp nhất ở khoảng ~ 200 K. Ở nhiệt độ thấp ta thấy $1/|q|$ gần như tuyến tính và nếu vẽ một đường thẳng đi qua các điểm bên trái ở nhiệt độ thấp, ta có thể thấy đường thẳng ấy đi qua T_N .

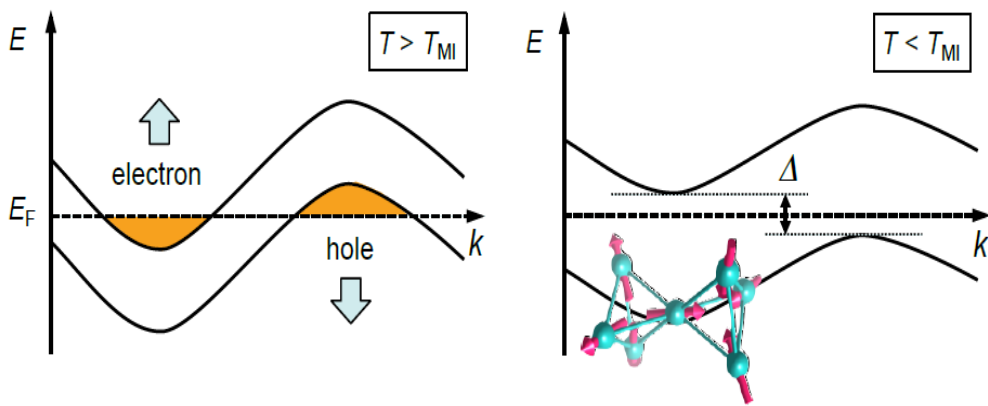


Hình 3.10: Phổ Raman của phonon Ph6 thể hiện bất đối xứng Fano



Hình 3.11: Biểu đồ phụ thuộc nhiệt độ của tham số bất đối xứng Fano. Số liệu thực nghiệm được thể hiện bằng ký hiệu. Các đường màu đen thể hiện xu hướng tăng giảm của các giá trị tham số Fano.

Như vậy nhìn trên hình 3.11 ta có thể coi như các giá trị của $1/|q|$ có thể là tổng hòa của hai sự thay đổi: ở nhiệt độ thấp sự thay đổi của $1/|q|$ có liên quan đến tính chất từ của vật liệu, bằng chứng là đường thẳng đi qua các giá trị ở nhiệt độ thấp có đi qua T_N ; ở nhiệt độ cao thì đường $1/|q|$ lại thể hiện sự bất thường ở tầm 205 K. Sự bất thường này, đi cùng với hai giá trị nhiệt độ có sự thay đổi khi khảo sát sự thay đổi theo nhiệt độ của tần số và FWHM, chúng ta có thể dự đoán mô hình chuyển đổi từ kim loại sang cách điện trong $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ là mô hình Lifshitz. Do đó, sự chuyển pha có thể được giải thích như sau:



Hình 3.12: Biểu đồ thể hiện chuyển pha Lifshitz [34]

(1) Ở nhiệt độ cao hơn $T_N \sim 227\text{K}$

Hệ lúc này đang ở pha thuận từ- bán kim loại và số lượng electron và lỗ trống trong vật liệu là như nhau. Năng lượng của dải điện tử và dải lỗ trống có một phần trùng lặp với nhau, tạo ra trạng thái bán kim loại. Cả 2 dải này đều ở mức năng lượng Fermi (E_F), dẫn đến sự tăng mạnh của tham số $1/|q|$ do liên kết electron-phonon. Trạng thái vật liệu lúc này là thuận từ- bán kim loại và T_N có thể coi là nhiệt độ khi vật liệu chuyển từ trạng thái Thuận từ- bán kim loại sang AIAO- bán kim loại.

(2) Khi nhiệt độ giảm từ T_N xuống tới $T_{MIT} \sim 205\text{K}$

Khi nhiệt độ bắt đầu giảm xuống và vượt qua mức nhiệt độ chuyển pha, sự xuất hiện của trật tự từ sắp xếp theo cấu hình All-in All-out tác động khiến cho các dải electron trượt lên và dải lỗ trống trượt xuống, dần dần sự ngăn tách giữa hai dải sẽ thu hẹp lại. Nói cách khác, trật tự sắp xếp từ tính phát triển, các dải electron và lỗ trống được đẩy lùi khỏi mức năng lượng E_F và tác động thêm các điện tử khiến cho tham số $1/|q|$ bắt đầu giảm xuống dần dần.

Các dải trùng lặp của vùng electron và lỗ trống biến mất khi nhiệt độ xuống đến $\sim 205\text{K}$. Nhiệt độ này được coi là nhiệt độ chuyển từ trạng thái AIAO- bán kim loại sang AIAO- điện môi

(3) *Khi nhiệt độ nhỏ hơn T_{MIT}*

Lúc này dải electron và dải lỗ trống ngày càng cách nhau ra. Vật liệu lúc này ở trạng thái điện môi phản sắt từ. Năng lượng bề mặt Fermi bị loại bỏ toàn bộ, và tham số $1/|q|$ giảm đột ngột xuống mức giá trị tối thiểu rồi tiếp tục giữ ở mức giá trị nhỏ. Trạng thái vật liệu lúc này là AIAO- điện môi.

Một đặc điểm đáng chú ý trên cấu trúc vùng của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ giúp cho chuyển pha Lifshitz MIT có thể xảy ra là sự xen phủ nhỏ về năng lượng giữa vùng electron và vùng lỗ trống. Vùng cấm năng lượng giữa hai dải này của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ là khoảng 120 meV . Sự xen phủ vùng electron và vùng lỗ trống theo tính toán cấu trúc vùng, MIT có thể xảy ra khi đáy hoặc đỉnh các vùng electron và vùng lỗ trống di chuyển khoảng 60 meV để có thể tách ra không bị chồng chéo nữa. Một hợp chất khác cũng có cấu trúc dải năng lượng gần giống như vậy là $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, nhưng sự chồng lặp của hai dải lớn hơn, tận 200 meV , lớn hơn giá trị 120 meV của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ khá nhiều [70]. Thế nên ở $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ pha kim loại được giữ khi nhiệt độ xuống tới tận 4 K .

Như vậy sự thay đổi dần trật tự từ tính AIAO có thể coi như một nguyên nhân gây ra MIT bởi vì hai quá trình này xảy ra đồng thời. Vì quá trình dải electron và dải lỗ trống dịch chuyển lại gần nhau khiến vùng cấm giữa hai dải trở nên hẹp hơn đến khi bắt đầu tiếp xúc là xảy ra MIT nên có thể coi quá trình này như quá trình liên tục, không phải sự thay đổi đột ngột. Như vậy MIT của $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ được coi là MIT Lifshitz từ tính hoặc MIT Lifshitz được tạo ra bởi một trật tự từ tính. Điều quan trọng là tìm ra tại sao sự dịch chuyển hay thu hẹp lại các dải năng lượng như vậy lại được gây ra bởi trật tự từ tính. Nguyên nhân có thể là do liên kết spin- quỹ đạo (spin-orbit coupling) vốn được coi là khá lớn, nhất là ở các vật liệu tương quan điện tử mạnh. Liên kết spin- quỹ đạo có thể điều chỉnh các dải để mở ra một khoảng gap, khi mà có trật tự từ tính. Như vậy, các nghiên cứu sâu hơn từ cả lý thuyết và thực nghiệm về sự liên kết của spin với phonon cũng như spin với quỹ đạo khi vật liệu chuyển pha từ thuận từ sang phản sắt từ đã gây ảnh hưởng như thế nào lên các dải năng lượng và tác động lên MIT như thế nào sẽ là các vấn đề cần giải quyết tiếp trong thời gian tới.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án nghiên cứu đã đưa ra những tìm hiểu nghiên cứu về vật liệu Pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, một loại vật liệu đã thu hút rất nhiều sự quan tâm với đặc tính tồn tại đồng thời trạng thái sắt điện và sắt từ trong cùng một pha, đồng thời nó còn là vật liệu chuyển tiếp kim loại- điện môi. Việc nắm được cơ chế, tính chất của nhóm vật liệu này mở ra tiềm năng lớn ứng dụng vào các lĩnh vực khác nhau đặc biệt như điện tử, năng lượng nhất là trong bối cảnh các linh kiện điện tử phải hướng tới có kích thước nhỏ hơn, hiệu suất tốt hơn đồng thời có tính chất điện tử tốt hơn nên các vật liệu pyrochlore $4d$, $5d$ sẽ là xu thế được ưu tiên phát triển trong tương lai.

Để khảo sát tính chất của vật liệu Pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, luận án nghiên cứu sử dụng phương pháp Quang phổ Raman là phương pháp chính. Như đã biết, Cadmium là nguyên tố có độ hấp thụ mạnh, vì vậy việc sử dụng phương pháp khác như X-ray cộng hưởng hay tán xạ neutron đều không đưa ra được kết quả tốt do hạn chế về độ phân giải hay tính hấp thụ. Do đó, chúng tôi sử dụng Quang phổ Raman với độ phân giải rất cao, đã giải quyết được đáng kể các hạn chế của những phương pháp khác nêu trên. Phổ tán xạ Raman trở thành phương pháp hiệu quả và đơn giản để khám phá ra các dao động cũng như các liên kết với spin cũng như với electron của vật liệu $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$.

Trong khuôn khổ của luận án, chúng tôi đã trình bày

- (1) Tính toán các mode tích cực Raman và hồng ngoại dựa vào bảng tương quan giữa nhóm vị trí và nhóm chính O_h^7 . Từ đó ta rút ra được $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ có 6 mode tích cực Raman. Khác với các mode tích cực hồng ngoại là dao động của các liên kết gắn với cả Cd, Os hay Ôxy thì tất cả các mode tích cực Raman đều là mode dao động của ion O^{2-} ở hai vị trí khác nhau: vị trí ở đỉnh bát diện OsO_6 hay vị trí nối với Cd.
- (2) Thông qua phương pháp khảo sát phổ tán xạ Raman, các mode phonon dao động của vật liệu, chúng tôi nhận thấy tần số và độ bán rộng của cả 6 mode đều có sự bất thường xảy ra ở T_N . Ngoài ra một số mode có tần số hay độ bán rộng còn thể hiện sự bất thường ở nhiệt độ ~ 205 K, thấp hơn T_N .
- (3) Mode Ph_6 ở 762 cm^{-1} được chọn để nghiên cứu như 1 ví dụ điển hình. So sánh giữa giá trị phổ thực tế và hàm fit trong điều kiện lý tưởng không có bất cứ sự liên kết với các bậc tự do nào, ta chứng minh được

tồn tại cả hai liên kết spin-phonon và liên kết electron-phonon trong mode dao động này.

- (4) Sự bất thường của ρ_6 cũng như một số phonon khác khi ghi nhận nhiệt độ chuyển pha thứ hai ở $T_{MIT} \sim 205$ K đã ủng hộ cho mô hình chuyển pha bán kim loại- điện môi Lifshitz.

Kiến nghị: Trong điều kiện thời gian nghiên cứu ngắn của luận án, còn nhiều vấn đề, câu hỏi vẫn chưa được giải quyết. Học viên hy vọng có thể tiếp tục nghiên cứu sâu hơn đề tài này, để tìm hiểu kỹ hơn cơ chế của các liên kết spin-phonon cũng như electron-phonon chịu sự tác động như nào bởi các thành phần của hàm Hamiltonian, như vậy sẽ có một nghiên cứu tổng thể hơn không chỉ cho vật liệu $Cd_2Os_2O_7$ nói riêng mà còn cho dòng vật liệu $A_2B_2O_7$ nói chung.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

- [1] **Le Duc Huy**, Nguyen Xuan Nghia, Nguyen Thi Huyen, Nguyen Thi Minh Hien, The evident of spin-phonon and electron-phonon couplings in $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ pyrochlore, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics* (2023- accepted).
- [2] Thi Minh Hien Nguyen, Xuan Nghia Nguyen, Thi Huyen Nguyen, **Duc Huy Le**, Van Minh Nguyen, In-Sang Yang, Sang-Wook Cheong, PCMW2D and 2D Raman correlation spectroscopy evidence for presence of spin-phonon coupling in hexagonal LuMnO_3 , *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 297, 122753 (2023).
- [3] Le Hong Khiem, Nguyen Ngoc Duy, **Le Duc Huy**, Empirical formula and computer code for the range of charged particles with $Z=2-103$ and $E=2.5-500$ AmeV in aluminum, *Journal of the Korean Physical Society* 81: 298-306 (2022).
- [4] Le Anh Thi, Nguyen Dieu Linh, **Le Duc Huy**, Nguyen Thi Thuy Lieu, Nguyen Thi Minh Hien, Nguyen Xuan Nghia, Spectroscopic Characteristics of Dual - Color $\text{CdSe/CdS/CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ Quantum Dot - Quantum Wells, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics* 38, 4 (2022).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Khắc Vu Pham, Van Hung Nguyen, Dang Phu Nguyen, Danh Bich Do, Mai Oanh Le & Huy Hoang Luc, 2017, *Journal of Electronic Materials*, 46 (12) 6829-6833.
- [2] Padilla. W. J, Mandrus. D & Basov. D. N, 2002, *Phys. Rev.* B66, 035120.
- [3] Yamaura. J et al, 2012, *Phys. Rev. Lett*, 108, 247205.
- [4] Lee, S. et al, 2008, *Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites*. *Nature* 451, 805–808.
- [5] Laverdière, J. et al. *Spin-phonon coupling in orthorhombic $RMnO_3$ ($R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$): A Raman study*. *Phys. Rev. B* 73, 214301 (2006).
- [6] Bordács, S. et al., 2009, *Magnetic-order-induced crystal symmetry lowering in ACr_2O_4 ferrimagnetic spinels*. *Phys. Rev. Lett.* 103, 077205.
- [7] Lee, J. S. et al. 2004, *Strong spin-phonon coupling in the geometrically frustrated pyrochlore $Y_2Ru_2O_7$* . *Phys. Rev. B* 69, 214428.
- [8] Han, and L. Liu, 2021, *Topological insulators for efficient spin-orbit torques*, *APL Materials* 9, 060901.
- [9] B. C. McGoldrick, J. Z. Sun, and L. Liu, 2022, *Ising Machine Based on Electrically Coupled Spin Hall Nano-Oscillators*, *Physical Review Applied* 17, 014006
- [10] P. Zhang, C.T. Chou, H. Yun, B.C. McGoldrick, J.T. Hou, K.A. Mkhoyan, L. Liu, 2022, *Control of Néel Vector with Spin-Orbit Torques in an Antiferromagnetic Insulator with Tilted Easy Plane*, *Physical Review Letters* 129, 017203 .
- [11] J. Han, P. Zhang, Z. Bi, Y. Fan, T. S. Safi, J. Xiang, J. Finley, L. Fu, R. Cheng, and L. Liu, 2020, *Birefringence-like spin transport via linearly polarized antiferromagnetic magnons*, *Nature Nanotechnology* 15, 563.
- [12] Jiandi Li, Aijun Gong, Xingyan Li, Yanfei He, Jinsheng Li, Yuzhen Bai and Rongrong Fan, 2022, *Structure, thermostability and magnetic properties of cubic $Ce_{2-x}Ti_2O_7$ pyrochlore obtained via sol–gel preparation*, *RSC Adv*, 12, 15348-15353.
- [13] Cy M. Jeffries, Jan Ilavsky, Anne Martel, Stephan Hinrichs, Andreas Meyer, Jan Skov Pedersen, Anna V. Sokolova & Dmitri I. Svergun, 2021, *Small-angle X-ray and neutron scattering*. *Nat Rev Methods Primers* 1, 69.

- [14] Schmid H, 1994, *Multiferroic Magnetolectrics*, *Ferroelectrics* 162, 317-338 .
- [15] Wang J, Neaton J.B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S.B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D.G, Waghmare U.V, Spaldin N.A, Rabe K.M, Wuttig M, and Ramesh R, 2003, *Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures*, *Science* 299, 1719.
- [16] Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, Azuma M, Takano M, and Tokura Y, 2023, *Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃*, *Phys. Rev. B* 67, 180401 .
- [17] Fiebig M., Lottermoser T., Frohlich D., Goltsev A.V., and Pisarev R.V, 2002, *Observation of coupled magnetic and electric domains*, *Nature* 419, 818-820.
- [18] Binek C. and Doudin B, 2005, *Magnetolectronics with magnetolectrics*, *J. Phys: Cond. Mat.* 17, pp. L39–L44.
- [19] Spaldin, N. A., 2005, *The Renaissance of Magnetolectric Multiferroics*. *Science*, 309, 391–392.
- [20] Padilla. W. J, Mandrus. D & Basov. D. N, 2002, *Searching for the Slater transition in the pyrochlore Cd₂Os₂O₇ with infrared spectroscopy*, *Phys. Rev. B* 66, 035120.
- [21] Ciomaga Hatnean, M., Decorse, C., Lees, M., Petrenko, O., & Balakrishnan, G., 2016, *Zirconate Pyrochlore Frustrated Magnets: Crystal Growth by the Floating Zone Technique*. *Crystals*, 6(7), 79.
- [22] Junwei Xu, Rong Xi, Xianglan Xu, Yan Zhang, Xiaohui Feng, Xiuzhong Fang, Xiang Wang, 2020, *A₂B₂O₇ pyrochlore compounds: A category of potential materials for clean energy and environment protection catalysis*, *Journal of Rare Earths* 38 ,840-849.
- [23] A.W. Sleight and J.D. Bierlein, 1976, *Solid State Comm*,18,163.
- [24] Paul C. Donohue, John M. Longo, R. D. Rosenstein, and Lewis Katz, *the Preparation and Structure of Cadmium Rhenium Oxide, Cd₂Re₂O₇*, *Inorg. Chem.* 1965 , 4, 1152.
- [25] A.W. Sleight, 1974, *New ternary oxides of Re, Os, Ir and Pt with cubic crystal structures*, *Material Research Bulletin*, Volume 9, Issue 9, P 1177-1184.

- [26] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss, 1974, *Semiconductor-metal transition in novel $Cd_2Os_2O_7$* , Solid State Comm.,14, 357.
- [27] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima and Z. Hiroi, 2012, *Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of $Cd_2Os_2O_7$* , PRL 108, 247205.
- [28] B. Paul, K. Singh, T. Jaroń, A. Roy, A. Chowdhury, 2016, *Structural properties and the fluorite–pyrochlore phase transition in $La_2Zr_2O_7$: The role of Oxygen to induce local disordered states*, Journal of Alloys and Compounds.
- [29] Marianne Glerup, Ole Faurskov Nielsen and Finn Willy Poulsen, 2001, *The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, $A_2B_2O_7$, to the Fluorite Structure, AO_2 , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling*, Journal of Solid State Chemistry 160, p25-32.
- [30] D. Mandrus, R.S. Fishman, J.R. Thompson, R. Gaál, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman and V. Keppens, 2001, *Continuous metal-insulator transition in the pyrochlore $Cd_2Os_2O_7$* , Phys. Rev. B, , 63, 19, 195104 .
- [31] Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, M. Arai, A. A. Belik, A. Sato, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, H. F. Tian, H. X. Yang, J. Q. Li, T. Varga, J. F. Mitchell, and S. Okamoto, 2009, Phys. Rev. B 80, 161104.
- [32] S. Calder, V. O. Garlea, D. F. McMorrow, M. D. Lumsden, M. B. Stone, J. C. Lang, J.-W. Kim, J. A. Schlueter, Y. G. Shi, K. Yamaura, Y. S. Sun, Y. Tsujimoto, and A. D. Christianson, 2012, *Continuous metal-insulator transition of the antiferromagnetic perovskite $NaOsO_3$* , Phys. Rev. Lett. 108, 257209.
- [33] Junyoung Kwon, Minsoo Kim, Dongjoon Song, Yoshiyuki Yoshida, Jonathan Denlinger, Wonshik Kyung, and Changyoung Kim, 2019, *Lifshitz-Transition-Driven Metal-Insulator Transition in Moderately Spin-Orbit-Coupled $Sr_{2-x}La_xRhO_4$* , Phys. Rev. Lett. 123, 106401
- [34] Z. Hiroi, J. Yamaura, T. Hirose, I. Nagashima, and Y. Okamoto, 2015, *Lifshitz metal–insulator transition induced by the all-in/all-out magnetic order in the pyrochlore oxide $Cd_2Os_2O_7$* , APL Materials 3, 041501

- [35] Hoffman. J. P & Livingston, M. S, 1937, *The Neutron Absorption Limit in Cadmium*. Phys. Rev. 52, 1228-1231.
- [36] Willes H. Weber, Roberto Merlin (eds.), *Raman scattering in materials science*, Springer series in materials science, ISSN 0933-033X; 42.
- [37] Kunxiang Liu, Qi Zhao, Bei Li and Xia Zhao, 2022, *Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis*, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, Volume 10, 2296-4185
- [38] Seung Gyo Jeong, Soo Yeon Lim, Jiwoong Kim, Sungkyun Park, Hyeonsik Cheong, and Woo Seok Choi, 2020, *Spin-phonon coupling in epitaxial SrRuO₃ heterostructures*, Nanoscale , 12, 13926-13932.
- [39] X. Moya, N.D. Mathur, 2017, *Thermal hall effect: Turn your phonon*, Nat. Mater. 16 (8) 784–785.
- [40] C. Calero, E.M. Chudnovsky, D.A. Garanin, 2005, *Field dependence of the electron spin relaxation in quantum dots*, Phys. Rev. Lett. 95, 166603.
- [41] Orenstein, J. & Millis, A. J., 2000, *Advances in the physics of high-temperature superconductivity*, Science 288, 468–475.
- [42] Tokura, Y. & Nagaosa, 2000, *N.Orbital physics in transition-metal oxides*, Science 288, 462–468 .
- [43] D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky, 1997, *Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides*, Solid State Commun. Vol. 102, pp 87–99.
- [44] A. Lanzara, P.V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain, Z.-X. Shen, 2021, *Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors*, Nature, Vol. 412, pp. 510–514.
- [45] Y. Tokura, N. Nagaosa, 2000, *Orbital physics in transition-metal oxides*, Science, Vol. 288, pp. 462468.
- [46] M. Mochizuki, N. Furukawa, N. Nagaosa, 2011, *Theory of spin-phonon coupling in multiferroic manganese perovskites RMnO₃*. Phys. Rev. B, Vol. 84, 144409.
- [47] Thi Minh Hien Nguyena, Xuan Nghia Nguyen , Xiang-Bai Chen , Xuan Thang To, Seongsu Lee , Thi Huyen Nguyen , In-Sang Yang, 2020, *Study of*

spin-phonon coupling in multiferroic BiFeO₃ through Raman spectroscopy, Journal of Molecular Structure, Volume 1222, 128884.

[48] Mochizuki, M., Furukawa, N. & Nagaosa, N., 2011, *Theory of spin-phonon coupling in multiferroic manganese perovskites RMnO₃*, Phys. Rev. B 84, 144409 .

[49] C. H. Sohn, C. H. Kim, L. J. Sandilands, N. T. M. Hien, S. Y. Kim, H. J. Park, K. W. Kim, S. J. Moon, J. Yamaura, Z. Hiroi, and T. W. Noh, 2017, *Strong Spin-Phonon Coupling Mediated by Single Ion Anisotropy in the All-In-All-Out Pyrochlore Magnet Cd₂Os₂O₇*, Phys. Rev. Lett. 118, 117201.

[50] Pesin, D. & Balents, L. Mott, 2010, *physics and band topology in materials with strong spin-orbit interaction*, Nat. Phys. 6, 376–381.

[51] P. Pal, Shalini Badola, P.K. Biswas, Ranjana R. Das, Surajit Saha, S.D. Kaushik, Parasmani Rajput, P.N. Vishwakarma, A.K. Singh, 2021, *Investigation of spin-phonon coupling and local magnetic properties in magnetoelectric Fe₂TeO₆*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 540, 168512.

[52] *Physics of Condensed Matter*, 2012 by Elsevier Inc.

[53] E. Pavarini, E. Koch, R. Scalettar, and R. Martin (eds.), 2017, *The Physics of Correlated Insulators, Metals, and Superconductors Modeling and Simulation Vol. 7*, Forschungszentrum Julich, ISBN 978-3-95806-224-5.

[54] V G Sathe¹, S Tyagi and G Sharma, 2016, *Electron-phonon coupling in perovskites studied by Raman Scattering*, Journal of Physics: Conference Series 755 , 012008

[55] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa, 2010, *Spin Model of Magnetostrictions in Multiferroic Mn Perovskites*, Phys. Rev. Lett. 105, 037205.

[56] E. R. Callen and H. B. Callen, 1963, *Static magnetoelastic coupling in cubic crystals*, Phys. Rev. 129, 578.

[57] E. R. Callen and H. B. Callen, 1965, *Magnetostriction, forced magnetostriction, and anomalous thermal expansion in ferromagnets*, Phys. Rev. 139, A455.

[58] J. Oh, M. D. Le, H.-H. Nahm, H. Sim, J. Jeong, T. G. Perring, H. Woo, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, Z. Yamani, Y. Yoshida, H. Eisaki, S. W.

Cheong, A. L. Chernyshev, and J.- G. Park, 2016, *Spontaneous decays of magneto-elastic excitations in non-collinear antiferromagnet (Y, Lu)MnO₃*, Nat. Commun. 7, 13146 .

[59] T. Kim, J. C. Leiner, K. Park, J. Oh, H. Sim, K. Iida, K. Kamazawa, and J.-G. Park, 2018, *Renormalization of spin excitations in hexagonal HoMnO₃ by magnon-phonon coupling*, Phys. Rev. B 97, 201113(R).

[60] P. Morin and D. Schmitt, 1990, *Quadrupolar interactions and magneto-elastic effects in rare earth intermetallic compounds*, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam), Vol. 5, Chap. 1, pp.1–132.

[61] Taehun Kim, Choong H. Kim, Jaehong Jeong, Pyeongjae Park, Kisoo Park, Ki Hoon Lee, Jonathan C., Leiner Daisuke Ishikawa, Alfred Q. R. Baron, Zenji Hiroi, and Je-Geun Park, 2020, *Spin-orbit coupling effects on spin-phonon coupling in Cd₂Os₂O₇*, Physical Review B 102, 201101(R) .

[62] *Data retrieved from the Materials Project for Cd₂Os₂O₇ (mp-5950) from database version v2022.10.28*

<https://materialsproject.org/materials/mp-5950/>.

[63] Nikolay A. Bogdanov, Ré mi Maurice, Ioannis Rousochatzakis, Jeroen van den Brink, and Liviu Hozoi, 2013, *Magnetic State of Pyrochlore Cd₂Os₂O₇ Emerging from Strong Competition of Ligand Distortions and Longer-Range Crystalline Anisotropy*, Physical Review Letters, 110, 127206.

[64] M. Glerup, O. F. Nielsen, F. W. Poulsen, 2001, *The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, A₂B₂O₇, to the Fluorite Structure, AO₂, Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling*, J. Solid State Chem, Vol.160, pp25-32.

[65] Y. Wang, T. F. Rosenbaum, A. Palmer, Y. Ren, J. –W. Kim, D. Mandrus, Y. Feng, 2018, *Strongly-coupled quantum critical point in an all-in-all-out antiferromagnet*, Nat Commun, Vol. 9, 2953.

[66] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K.Sugimoto,S.Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H.Harima,T.Arima, Z.Hiroi, 2012, *Tetrahedral Magnetic Order and the*

Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of Cd₂Os₂O₇, Phys. Rev. Lett, Vol. 108, 247205.

[67] Coslovich, G. et al, 2013, *Ultrafast charge localization in a stripe-phase nickelate*, Nat. Commun. 4, 2643 .

[68] Kuzmenko, A. B. et al, 2009, *Gate tunable infrared phonon anomalies in bilayergraphene*, Physical Review Letter. 103, 116804.

[69] Xu, B. et al, 2015, *Anomalous phonon redshift in K-doped BaFe₂As₂ iron pnictides*, Physical Review B 91, 104510.

[70] J. Reading, S. Gordeev, and M. T. Weller, J, 2002, *The synthesis, structure and properties of Hg₂Os₂O₇*, Mater. Chem. 12, 646.